



# Universidad del Norte

Departamento de Física

*Sede Barranquilla*

Adsorción y difusión de átomos de metales de transición  
Zirconio (Zr) o Vanadio (V) sobre la superficie (0001)AlN.

Jagger Rivera Julio



**Universidad del Norte**

División de Ciencias Básica

Departamento de Física

*Sede Barranquilla*

Adsorción y difusión de átomos de metales de  
transición Zirconio (Zr) o Vanadio (V) sobre la  
superficie (0001)AlN.

**Tesis de Maestría**

Presentado por

**Jagger Rivera Julio**

Código: 72262362

Director

Dr. William López Pérez

29 de marzo de 2012



Página de aceptación:  
El presente trabajo cumple con los requisitos exigidos por la  
**Universidad del Norte**  
para otorgar el título de  
Maestría en Física Aplicada

## Director de Tesis

---

Dr. William López Pérez  
Departamento de Física, Universidad del Norte



Dedico esta Tesis a quienes  
desde siempre me han apoyado

## Agradecimientos



# ÍNDICE GENERAL

<b>1.. Introducción</b>	15
<b>2.. Marco teórico</b>	18
2.1. Descripción cuántica del sistema en estudio	18
2.1.1. Aproximación de Born-Oppenheimer	19
2.2. Teoría del Funcional de la Densidad	20
2.2.1. Teoremas de Hohenberg-Khon	20
2.2.2. Método de Kohn-Sham	21
2.2.3. Aproximaciones para $E_{xc}$ : LDA y GGA	23
2.3. Implementación del formalismo DFT	24
2.3.1. Expansión en ondas planas	24
2.3.2. La aproximación del pseudopotencial	26
2.3.3. Esquema de supercelda	30
2.3.4. Condiciones de cálculo	32
<b>3.. El AlN en el volumen y la superficie limpia (0001)AlN</b>	34
3.1. Nitruro de aluminio (AlN) en el volumen	34
3.1.1. Propiedades estructurales y termodinámicas del AlN	35
3.1.2. Propiedades electrónicas del AlN	38
3.2. Superficie limpia (0001)AlN	39
3.2.1. Reconstrucción superficial (0001)AlN- $2 \times 2$	40
3.2.2. Propiedades electrónicas de la superficie limpia (0001)AlN- $2 \times 2$ y sus reconstrucciones	43
<b>4.. Adsorción y difusión de vanadio en la superficie (0001)AlN</b>	46
4.1. Adsorción de un átomo de vanadio en la superficie (0001)AlN	47

4.2. Difusión de un átomo de vanadio en la superficie (0001)AlN . . . . .	49
4.3. Propiedades electrónicas . . . . .	51
<b>5.. Adsorción y difusión de zirconio en la superficie (0001)AlN . . . . .</b>	<b>55</b>
5.1. Adsorción de un átomo de zirconio en la superficie (0001)AlN . . . . .	55
5.2. Difusión de un átomo de zirconio en la superficie (0001)AlN . . . . .	58
5.3. Propiedades electrónicas . . . . .	60
<b>6.. Conclusiones y perspectivas . . . . .</b>	<b>64</b>
<b>7.. Publicaciones y participaciones en congresos . . . . .</b>	<b>67</b>
7.1. Publicaciones: . . . . .	67
7.2. Participaciones en congresos: . . . . .	67

# ÍNDICE DE FIGURAS

2.1. Modelo de Kohn-Sham. . . . .	22
2.2. Aproximación del pseudopotencial . . . . .	27
2.3. Función de onda radial del orbital de valencia $3d$ del níquel. . . . .	29
2.4. Ciclo autoconsistente para solucionar las ecuaciones de Kohn-Sham . . . . .	30
2.5. Imagen de terrazas atómicas en el modelo de supercelda. . . . .	32
3.1. Celda atómica unitaria para la estructura wurzita . . . . .	35
3.2. Primera zona de Brillouin para la estructura wurzita. . . . .	35
3.3. Energía vs $c/a$ y Energía vs $V$ para el AlN . . . . .	37
3.4. Estructura de bandas y DOS para el AlN en el volumen . . . . .	38
3.5. Esquema de la superficie limpia (0001)AlN- $2 \times 2$ . . . . .	40
3.6. Sitios de adsorción y camino de difusión en la superficie (0001)AlN- $2 \times 2$ .	41
3.7. Estructura electrónica de la superficie limpia (0001)AlN- $2 \times 2$ . . . . .	43
3.8. Densidad de estados electrónicos para N-ad y Al-ad sobre la superficie (0001)AlN . . . . .	44
4.1. Adsorción de un átomo V-ad en el sitio $T_4$ sobre la superficie (0001)AlN- $2 \times 2$	47
4.2. Perfil de energía total para V-ad sobre (0001)AlN . . . . .	50
4.3. Densidad de estados electrónicos para V-ad sobre la superficie (0001)AlN .	52
4.4. Diferencia de densidad de carga entre las componentes de espín para la reconstrucción V- $T_4$ sobre la superficie (0001)AlN- $2 \times 2$ . . . . .	53
4.5. Diferencia de densidad de carga entre las componentes de espín para la reconstrucción V- $H_3$ sobre la superficie (0001)AlN- $2 \times 2$ . . . . .	54
5.1. Adsorción de un átomo Zr-ad en el sitio $T_4$ sobre la superficie (0001)AlN- $2 \times 2$	56
5.2. Perfil de energía total para Zr-ad sobre (0001)AlN . . . . .	59
5.3. Densidad de estados electrónicos para Zr-ad sobre la superficie (0001)AlN .	60

5.4. Diferencia de densidad de carga entre las componentes de espín para la reconstrucción Zr- $T_4$ sobre la superficie (0001)AlN- $2 \times 2$ . . . . .	62
5.5. Diferencia de densidad de carga entre las componentes de espín para la reconstrucción Zr- $H_3$ sobre la superficie (0001)AlN- $2 \times 2$ . . . . .	63

# RESUMEN

En la presente tesis de maestría, se realizó un detallado análisis de los procesos de adsorción y difusión de átomos de metales de transición como Zirconio (Zr) y Vanadio (V) sobre la superficie (0001)AlN. Para tal fin, se realizaron cálculos de primeros principios en el marco de la teoría del funcional de la densidad (Density Functional Theory, DFT) usando la aproximación del pseudopotencial.

Inicialmente se estudia la estabilidad y estructura electrónica del compuesto nitruro de aluminio (AlN) en su fase de cristalización wurzita. Seguidamente se describen las propiedades estructurales y electrónicas más relevantes de la superficie limpia (0001)AlN. Finalmente, se presentan los resultados de adsorción y difusión de átomos de Zirconio (Zr) y Vanadio (V) sobre la superficie (0001)AlN, con el fin de describir la estabilidad energética de las estructuras reconstruidas y las propiedades electrónicas y magnéticas de la reconstrucción más estable para cada adsorbato atómico. Los cálculos de relajación se realizaron modelando la superficie mediante un esquema de supercelda con geometría 2x2.

La investigación realizada en este trabajo proporciona una predicción importante sobre las condiciones apropiadas para el crecimiento de metales de transición sobre la superficie (0001)AlN.



# 1. INTRODUCCIÓN

Los semiconductores de ancha brecha de energía prohibida, tales como el diamante y los nitruros del grupo III son candidatos prometedores para la fabricación de diodos emisores de luz ultravioleta (LEDs), que puedan reemplazar a los láseres de gas y a las lámparas de mercurio en muchas aplicaciones (biomedicina, purificación de aire y agua, y desinfección) donde es limitado el uso de fuentes de luz existentes, debido a su baja eficiencia, grandes tamaños y toxicidades [1, 2, 3, 4, 5]. El AlN es el principal candidato en almacenamiento de datos de alta densidad óptica, fotolitografía de alta resolución y otras aplicaciones LED operando en la región UV profunda [6, 7]. Todas estas aplicaciones se deben a que el AlN tiene la mayor brecha de energía directa (6.2 eV) entre los nitruros del grupo III en su fase de cristalización más estable (wurzita). Además, propiedades como buena conductividad térmica, relativa dureza, alta resistividad, alto punto de fusión, lo hacen ideal en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos UV de alta temperatura y alta potencia [8].

La determinación microscópica de la estructura superficial de un semiconductor es crucial en el entendimiento de sus propiedades y puede proporcionar una guía importante para sintonizar las propiedades del material durante el crecimiento. Debido a que la calidad de los materiales e interfaces entre aleaciones de diferente composición del grupo III es muy importante en la fabricación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, el crecimiento de nitruros ha sido sujeto de intensivas investigaciones y continuo interés por muchos años [9, 10, 11, 12]. Sin embargo, procesos corrientes de crecimiento aún no son completamente satisfactorios, ya que persisten defectos de densidad en las películas [9]. Entre varios métodos de crecimiento de nitruros, uno de los más populares es la epitaxia de haz molecular (MBE: Molecular Beam Epitaxy). MBE generalmente se lleva a cabo bajo condiciones extremadamente ricas en Al durante el crecimiento del AlN por lo que lleva a una morfología superficial suave [9, 13, 14]. Hace poco se propuso que la irradiación electrónica de alta energía durante el crecimiento con MBE puede mejorar la calidad del material AlN [15]. En recientes estudios experimentales del AlN, usando la técnica de reflection high-energy electron diffraction (RHEED), se observaron durante el crecimiento las reconstrucciones  $2 \times 2$  y  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  [15, 16]. Para el crecimiento del AlN hexagonal, las superficies más relevantes son las orientaciones polares (0001) y (000 $\bar{1}$ ). Por convención la dirección [0001] o cara terminada en aluminio tiene un enlace libre perpendicular a la superficie (0001); mientras que la dirección [000 $\bar{1}$ ] o cara terminada en nitrógenos muestra un enlace libre

ortogonal a la superficie (000 $\bar{1}$ ).

La difusión de adsorbatos atómicos sobre superficies es un importante proceso dinámico que permite controlar la razón de crecimiento del cristal y por lo tanto la calidad del material. Se han realizado estudios experimentales y teóricos de la difusión de átomos sobre superficies. En los experimentos se observó directamente la difusión de un átomo-ad sobre una superficie por diferentes mecanismos: microscopio de campo iónico (FIM: field ion microscope) y microscopía de tunelamiento examinado (STM: scanning tunneling microscopy) [17, 18]. Los estudios teóricos han jugado un papel importante en el entendimiento de la difusión superficial [19, 20]. Se ha reportado la adsorción de átomos de aluminio y nitrógeno sobre las superficies (0001) y (000 $\bar{1}$ ) del AlN en una celda  $2 \times 2$  con estructura wurzita [21]. En contraste a los estudios de la superficie de GaN, se conoce poco sobre la superficie de AlN. La brecha de energía prohibida del AlN es significativamente más grande que la del GaN ( $6.3 \text{ eV} > 3.5 \text{ eV}$ ), de manera que el AlN sería importante para dispositivos ópticos UV y para barreras o capas aislantes en dispositivos eléctricos. También la longitud de enlace del AlN es notablemente más grande que la del GaN, es decir, la energía de cohesión es de  $2.88 \text{ eV/enlace}$  y  $2.24 \text{ eV/enlace}$ , respectivamente. Por lo tanto, puede esperarse que las estructuras superficiales y/o su dependencia con la temperatura pueden diferir entre los dos materiales. De hecho en recientes trabajos experimentales, se encontró que la deposición de Al sobre la superficie AlN(0001) a temperaturas por debajo de  $750^\circ\text{C}$  produce películas delgadas sobre la superficie; resultado que contrasta con el caso de Ga sobre GaN a temperatura ambiente y superiores, donde cualquier exceso superficial de Ga por encima de 2 monocapas se condensa en gotas [22, 23]. Sin embargo, existe una mínima información acerca de la difusión de adsorbatos atómicos de metales de transición sobre la superficie (0001)AlN. En particular, no se conocen investigaciones teóricas y experimentales acerca de la adsorción y difusión de los metales de transición Zr y V sobre la superficie (0001)AlN. Es interesante conocer las propiedades electrónicas, ópticas y magnéticas de estos sistemas, con el fin de predecir su utilidad en aplicaciones relacionadas con la electrónica como: sensores, fotocatalisis y espintrónica.

Un factor importante que interviene en el crecimiento del AlN hexagonal y los compuestos formados por el dopaje del AlN con metales de transición (AlN:MT), es la estructura atómica de la superficie. Esto puede afectar, por ejemplo, la movilidad de los átomos en la superficie, lo que a su vez impacta la calidad de los cristales obtenidos. También puede influenciar la facilidad con que los átomos de metales de transición (MT) se pueden incorporar en el AlN. Si bien, las técnicas experimentales, como la espectroscopia de pérdida energética de electrones de alta resolución (Reflection High Energy Electron Diffraction, RHEED), dan una descripción de la estructura atómica de la superficie durante el crecimiento, se ha verificado que los estudios teóricos proporcionan información más detallada en cuanto a la precisión atómica bajo diferentes condiciones de crecimiento. De modo que para mejorar el crecimiento de una manera sistemática es esencial entender las propiedades



estructurales y electrónicas de la superficie, y los subyacentes procesos cinéticos que ocurren en ésta. En particular, la energía de adsorción y la barrera energética de difusión, para los adsorbatos de MT sobre las superficies de AlN, son considerados parámetros claves que controlan la tasa de crecimiento, la calidad del material y la morfología de la superficie [24]. Los pocos estudios existentes han centrado su análisis en la adsorción de átomos con un orbital  $p$  parcialmente ocupado (por ejemplo, Al [21]) sobre la superficie (0001)AlN. Por tanto, es interesante analizar los fenómenos de adsorción y difusión de átomos de metales de transición  $3d$  sobre la superficie (0001)AlN, y examinar las variaciones en los parámetros estructurales y las propiedades electrónicas de la superficie.

Los anteriores planteamientos motivan a estudiar, en este trabajo, la adsorción y difusión de los átomos metales de transición Zr y V en la superficie (0001)AlN con simetría  $2 \times 2$ . Específicamente se obtienen los sitios de adsorción más estables, la barrera de difusión para los átomos Zr y V en la superficie (0001) y las propiedades electrónicas de las reconstrucciones en los sitios de mayor estabilidad, realizando cálculos de primeros principios con el formalismo de la Teoría del Funcional Densidad (DFT) y usando la aproximación del pseudopotencial. Estos resultados permitirán mejorar la habilidad para obtener un crecimiento epitaxial de buena calidad de los compuestos AlN:MT, requisito fundamental para aplicaciones electrónica y optoelectrónica.

El objetivo principal de la presente tesis de maestría es realizar un estudio detallado de los procesos de adsorción y difusión de átomos de metales de transición V y Zr sobre la superficie (0001)AlN, a partir de cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad. Además, investigar el efecto de la adsorción de estos átomos sobre las propiedades estructurales y electrónicas de la superficie.

La tesis se ha estructurado de la siguiente forma: En el capítulo 2, se describe el marco teórico relacionado con la teoría del funcional de la densidad y la aproximación del pseudopotencial, que proporcionan las herramientas adecuadas para estudiar sistemas complejos de la materia condensada, como las superficies de los cristales. En el capítulo 3, se analizan las relevantes propiedades estructurales y electrónicas del nitruro de aluminio en volumen hexagonal y de la superficie limpia (0001)AlN. En el capítulo 4, se presentan los resultados de la adsorción y difusión de un átomo de V, sobre la superficie (0001)AlN. En el capítulo 5, se se analizan los procesos de adsorción y difusión de un átomo de Zr, sobre la superficie (0001)AlN. Finalmente, en el capítulo 6 se presenta un resumen general, las conclusiones del trabajo y sus perspectivas.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1. Descripción cuántica del sistema en estudio

Los sistemas a estudiar en este trabajo, la superficie (0001)AlN y su interacción con átomos Zr y V, son sistemas de muchos cuerpos, debido a que están constituidos por muchos electrones y núcleos, cuyos movimientos se encuentran acoplados por la interacción coulombiana entre ellos. Por tanto, es necesario resolver un problema mecánico-cuántico constituido por las interacciones de un número grande de partículas (del orden del número de Avogadro  $6.023 \times 10^{23}$ ), que es imposible de resolver con el poder computacional disponible actualmente. Sin embargo, existen métodos capaces de describir estos sistemas con resultados muy satisfactorios, como los métodos ab initio o de primeros principio, que no incluyen ningún parámetro empírico en sus ecuaciones. El Hamiltoniano que describe un sistema de muchos cuerpos constituido por  $N_e$  electrones y  $N_i$  núcleos está conformado por la energía cinética de todas las partículas en este sistema y por sus energías de interacción:

$$\begin{aligned}\hat{H} = & - \sum_{I=1}^{N_i} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J \neq I}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \\ & + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|},\end{aligned}\quad (2.1)$$

donde  $m$  es la masa de un electrón,  $M_I$  y  $Z_I$  son respectivamente, la masa y el número atómico del núcleo  $I$  y  $\mathbf{R}_I$  y  $\mathbf{r}_i$  son las coordenadas respectivas del núcleo  $I$  y el electrón  $i$ . El primer y segundo término son las energías cinéticas de los núcleos y de los electrones, respectivamente. El tercer y cuarto término representa la repulsión coulombiana entre los núcleos y entre los electrones, respectivamente. El último término corresponde a la atracción coulombiana entre núcleos y electrones.

En principio, todas las propiedades del estado base del sistema de  $N_e$  electrones y  $N_i$  núcleos se pueden determinar solucionando la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}), \quad (2.2)$$

donde  $\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})$  es la función de onda del sistema de  $N_e$  electrones y  $N_i$  núcleos y  $E$  es la energía total del sistema. Debido a su complejidad no es posible resolver directamente la ecuación (2.2). El principal inconveniente para solucionar el problema es que se está tratando con un sistema multicompuesto de muchas partículas interactuantes entre sí y por lo tanto, la función de onda no se puede escribir en factores multiplicativos, ya que existen correlaciones coulombianas que mezclan o acoplan las coordenadas. Es decir, la ecuación (2.2) no se puede desacoplar en ecuaciones independientes entre sí. Por lo que es necesario introducir la aproximación de Born-Oppenheimer para simplificar la complejidad del problema.

### 2.1.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

Esta aproximación permite simplificar la solución de la ecuación (2.2), desacoplando los grados de libertad electrónicos y nucleares del sistema considerado. La aproximación de Born-Oppenheimer, se justifica en el hecho que los electrones y los núcleos tienen masas muy distintas. La masa de los electrones es mucho menor que la de los núcleos y por ende se mueven mucho más rápido que los núcleos, de manera que se puede considerar que los electrones se ajustan instantáneamente a una posición determinada de los núcleos. En este sentido, se supone que los núcleos permanecen en un estado estacionario, lo que permite describir el sistema electrónico en presencia de un potencial externo  $v_{ext}$  debido la interacción coulombiana con los núcleos [25]. Dentro de esta aproximación, la función de onda  $\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})$  se puede desacoplar en la forma:

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = \psi_e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})\chi(\{\mathbf{R}_I\}), \quad (2.3)$$

donde  $\psi_e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})$  es la función de onda electrónica y  $\chi(\{\mathbf{R}_I\})$  es la función de onda de los núcleos. La función de onda electrónica es solo función de  $\{\mathbf{r}_i\}$ , con las coordenadas  $\{\mathbf{R}_I\}$  como parámetros, lo que supone que el movimiento electrónico tiene lugar en el potencial creado por los núcleos estacionarios. De manera que la función de onda electrónica satisface la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para una configuración estática de los núcleos:

$$\hat{H}_e\psi_e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = E_e(\{\mathbf{R}_I\})\psi_e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}), \quad (2.4)$$

donde el hamiltoniano para el sistema electrónico, viene dado por la expresión:

$$\hat{H}_e = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}. \quad (2.5)$$

El hamiltoniano que describe el movimiento de los núcleos en el campo promedio generado por los electrones ( $\langle E_e(\{\mathbf{R}_I\}) \rangle$ ), se expresa de la forma:

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= - \sum_{I=1}^{N_i} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J \neq I}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \langle E_e(\{\mathbf{R}_I\}) \rangle \\
&= - \sum_{I=1}^{N_i} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + U(\{\mathbf{R}_I\}),
\end{aligned} \tag{2.6}$$

con

$$U(\{\mathbf{R}_I\}) = \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^{N_i} \sum_{J \neq I}^{N_i} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \langle E_e(\{\mathbf{R}_I\}) \rangle, \tag{2.7}$$

donde la función  $U(\{\mathbf{R}_I\})$  representa una superficie de energía potencial. Es decir, en la aproximación de Born-Oppenheimer los núcleos presentan un movimiento independiente al de los electrones, siguiendo la superficie de energía potencial dada por la ecuación (2.7), que se obtiene al resolver el problema electrónico (ecuación 2.4). La dificultad para resolver el problema electrónico está en el gran número de grados de libertad presentes y en la interacción entre los electrones individuales. Sin embargo, se abordará la solución de este problema empleando el formalismo de la teoría del funcional de la densidad (Density Functional Theory, DFT), el cual es uno de los métodos ab-initio más usados actualmente para el cálculo de la estructura electrónica de átomos, moléculas, sólidos, superficies y sus interacciones.

## 2.2. Teoría del Funcional de la Densidad

Para resolver la ecuación electrónica (2.4), se usa la función de densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  en vez de funciones de onda polieletrónicas usada por métodos como el de Hartree-Fock. La función de densidad electrónica depende de las tres variables espaciales (x, y, z), mientras que las funciones de onda polieletrónicas requieren tres variables para cada uno de los  $N_e$  electrones del sistema. Esta reducción en el número de variables de la función que se maneja en el proceso de cálculo se reflejará en una considerable reducción del tiempo de computo. El fundamento de la teoría del funcional de la densidad se establece con los trabajos realizados por Hohenberg-Kohn (1964) [26] y Kohn-Sham (1965) [27].

### 2.2.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

El trabajo de Hohenberg-Kohn se sintetiza en dos teoremas:

**Teorema 2.1:** *Existe una correspondencia uno a uno entre la densidad del estado base,  $\rho(\mathbf{r})$ , de un sistema de muchos electrones y el potencial externo  $v_{ext}(\mathbf{r})$ .*

Como consecuencia de este teorema se establece el siguiente corolario,

**Corolario 2.1.1:** *El valor esperado de cualquier observable del estado base es un funcional único de la densidad electrónica del estado base. Esto es,  $\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho(\mathbf{r})]$ .*

Esto garantiza que las propiedades del estado base de un sistema de electrones en presencia de un potencial externo, son funcionales únicamente de la densidad electrónica.

**Teorema 2.2:** *Sea  $\hat{O}$  el operador hamiltoniano  $\hat{H}$ , el funcional de energía total del estado base  $E_{v_{ext}}[\rho(\mathbf{r})]$  tiene la forma*

$$E_{v_{ext}}[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{v}_{ext} | \Psi \rangle, \quad (2.8)$$

donde  $\hat{F}_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$  es universal para todo sistema de muchos electrones. El valor mínimo del funcional  $E_{v_{ext}}[\rho(\mathbf{r})]$  corresponde a la energía total del estado base y la densidad que conlleva a este valor mínimo de la energía es la densidad del estado base correspondiente al potencial externo  $v_{ext}$ .

En estos teoremas, se observa que conociendo la densidad electrónica del estado fundamental del sistema,  $\rho(\mathbf{r})$ , correspondiente a un potencial externo particular,  $v_{ext}(\mathbf{r})$ , se tendrá un conocimiento completo del sólido cristalino en dicho estado. Esto lleva, posteriormente, a Kohn y Sham a idear un método práctico para calcular la densidad electrónica del estado base del sólido y consecuentemente, la energía total del sistema.

## 2.2.2. Método de Kohn-Sham

En el desarrollo del método, los autores hacen una suposición principal: *para un sistema de electrones interactuantes, existe un sistema equivalente no interactuante cuya densidad del estado base coincide con la del sistema interactuante.* Luego proponen la idea de reemplazar la energía cinética de los electrones interactuantes por la del sistema equivalente no interactuante o sistema de referencia. Esto lo logran reescribiendo el funcional universal de Hohenberg-Kohn,  $\hat{F}_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ , obteniéndose un funcional de energía total de Kohn-Sham, del cual no se conoce su forma funcional exacta, pero los teoremas de Hohenberg-Kohn, garantizan su existencia [27]:

$$E_{KS}[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + E_{ext}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.9)$$

en donde  $\rho(\mathbf{r})$  es la densidad electrónica que minimiza  $E_{KS}[\rho(\mathbf{r})]$ ,  $T_0[\rho(\mathbf{r})]$  es el funcional de energía cinética de los electrones en el sistema no interactuante,  $E_H[\rho(\mathbf{r})]$  es el funcional de energía asociado al potencial de Hartree (repulsión coulombiana entre electrones),  $E_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$  es el funcional de energía asociado al potencial externo (interacción núcleo-electrón) y  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  es el funcional de energía de intercambio y correlación, el cual incluye todas las contribuciones a la energía que no están incluidas en los términos anteriores, y se puede expresar como la suma del funcional de energía de intercambio y el funcional de energía de correlación. El efecto de correlación está asociado con el hecho que el movimiento de uno de los electrones está influenciado por el movimiento de los demás electrones, debido a la repulsión coulombiana entre ellos. La energía de intercambio se asocia al principio de exclusión de Pauli, según el cual debe existir una separación espacial entre dos electrones con espines paralelos para impedir que sean encontrados en el mismo estado.

El valor mínimo del funcional de energía total de Kohn-Sham,  $E_{KS}[\rho(\mathbf{r})]$ , corresponde a la energía total del sistema en el estado base. Los orbitales de Kohn-Sham  $\psi_i(\mathbf{r})$  que minimizan el funcional de energía total corresponden a las soluciones de las ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) + v_{ext}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.10)$$

Estas ecuaciones son un procedimiento práctico para obtener la densidad electrónica del estado base, dada por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.11)$$

Las ecuaciones de Kohn-Sham transforman un problema de muchos electrones interactuantes en un problema de electrones no interactuantes moviéndose en un potencial efectivo debido a los otros electrones y a los iones (ver Figura 2.1). Es decir, que en lugar de resolver una ecuación acoplada de muchos electrones se deben solucionar  $N_e$  ecuaciones desacopladas de la forma (2.10).

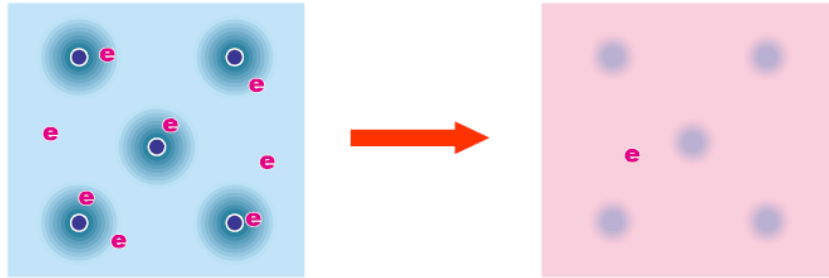


Figura 2.1: Modelo de Kohn-Sham

Tanto el potencial de Hartree,  $v_H[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_H[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$ , como el potencial de correlación e intercambio,  $v_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$ , dependen de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ , la cual depende

a su vez de las funciones  $\psi_i(\mathbf{r})$  que se buscan. Esto implica un problema de *autoconsistencia*, que se puede resolver mediante un proceso autoconsistente [28].

Hasta este punto, la teoría del funcional de la densidad es exacta, sin embargo, la forma del potencial de intercambio y correlación,  $v_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ , no se conoce y por lo tanto es necesario emplear potenciales aproximados para representar este término. La meta es encontrar una expresión para la energía de intercambio y correlación,  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ , en términos de la densidad electrónica y sus variaciones, lo cual dista de ser trivial y por lo tanto es un tema de interés investigativo en los desarrollos teóricos de la DFT. Pese a esto, existen excelentes aproximaciones que han permitido a la DFT ocupar un lugar privilegiado dentro de los métodos utilizados en materia condensada.

### 2.2.3. Aproximaciones para $E_{xc}$ : LDA y GGA

La primera aproximación para el funcional de intercambio y correlación,  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ , fue formulada en los trabajos iniciales de la DFT [26] y asume que la distribución espacial de la densidad de carga electrónica del sólido varía suavemente, de tal forma que se puede considerar localmente como la de un gas homogéneo de electrones; por esto es conocida como Aproximación de Densidad Local (Local Density Approximation (LDA)), y cuya expresión para el funcional de intercambio y correlación es:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})), \quad (2.12)$$

donde  $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$  es la energía de intercambio y correlación por electrón de un gas homogéneo de electrones de densidad uniforme  $\rho(\mathbf{r})$ . El esquema LDA utilizado comúnmente contiene la expresión exacta para la energía de intercambio del gas de electrones deducida por Dirac, mientras que para la energía de correlación se utiliza la parametrización de Perdew y Zunger para el gas homogéneo [29]. A pesar de ser una aproximación bastante fuerte teniendo en cuenta las grandes fluctuaciones locales de la densidad electrónica que existen en los sistemas moleculares y fases condensadas, en algunos casos los resultados concuerdan relativamente bien con los experimentos. Se ha encontrado que predice constantes de red concordantes con los experimentos para algunos metales, mientras que subestima el valor experimental en semiconductores y aislantes. Para estos últimos materiales, subestima la brecha de energía prohibida y sobreestima la energía de cohesión, con respecto a los valores experimentales [30].

Una manera de mejorar la descripción de la energía de intercambio y correlación en la aproximación LDA, es considerar que la contribución a esta energía no depende sólo de la densidad en un punto, si no que también depende de la variación de la densidad alrededor de este punto. En este sentido, se trata de una aproximación semilocal, conocida como

aproximación de gradiente generalizado (Generalized Gradient Approximation (GGA)). De manera que, el funcional de intercambio y correlación se puede escribir como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, |\nabla\rho|] = \int \rho(\mathbf{r}) F_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.13)$$

La introducción de los efectos de gradiente conduce a una mejora en las geometrías calculadas, las frecuencias y las densidades de carga, en comparación con la aproximación LDA. No obstante, el principal argumento a favor del esquema GGA es la mejora en las energías de enlace calculadas para varios sólidos y moléculas [31]. Algunos de los funcionales  $F_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))$  mas empleados son los propuestos por Perdew y Wang (PW86), Becke y Perdew (BP), Lee-Yang-Parr (LYP), Perdew y Wang (PW91) y Perdew- Burke-Ernzerhof (PBE) [25, 32]. En el presente trabajo, se empleó el funcional desarrollado por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE). Se ha verificado en este y muchos otros trabajos que la aproximación de gradiente generalizado (GGA) predice parámetros estructurales en buen acuerdo con los obtenidos experimentalmente. Sin embargo, esta aproximación usualmente subestima la brecha de energía prohibida en semiconductores [25].

## 2.3. Implementación del formalismo DFT

### 2.3.1. Expansión en ondas planas

Una vez definida una expresión aproximada para el funcional  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ , queda por escoger una base particular para expandir los orbitales de Konh-Sham  $\psi_i(\mathbf{r})$ , que permita resolver las ecuaciones correspondientes (2.10). En general, muchos de los sistemas en estado sólido están relacionados con las condiciones de periodicidad de la red atómica y de los correspondientes potenciales de interacción. Estos sistemas requieren un tipo de funciones que permitan expresar esas periodicidades en una forma simple, así que la expansión en una base formada por ondas planas, es la más adecuada [33]. Por tanto, la función de onda electrónica en un sistema periódico se puede expresar en términos de ondas planas moduladas por una función que contiene las condiciones de periodicidad. Esta inferencia se fundamenta en el teorema de Bloch, en el que la función de onda electrónica para un sistema periódico se expresa de la forma:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_i(\mathbf{r}), \quad (2.14)$$

donde  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  corresponde a una onda plana con vector de onda  $\mathbf{k}$  y  $u_i(\mathbf{r})$  es una función periódica que se repite de una celda unitaria a otra, y se expande en un conjunto discreto de ondas planas:



$$u_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}, \quad (2.15)$$

donde  $V$  es el volumen de la celda unitaria ( $V = \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3$ ),  $\mathbf{G}$  son los vectores de la red recíproca ( $\mathbf{G} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3$ ), con  $\mathbf{a}_i$  y  $\mathbf{b}_j$  los vectores primitivos de la red cristalina directa y recíproca, respectivamente; los cuales satisfacen la relación  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$ .

Sustituyendo (2.15) en (2.14), se obtiene la función de onda electrónica de Kohn- Sham expandida en una base de ondas planas:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}, \quad (2.16)$$

donde  $\mathbf{k}$  es un vector que pertenece a la primera zona de Brillouin (celda unitaria en el espacio recíproco) y  $n$  es el índice de banda. Esta solución permite escribir la ecuación de Kohn-Sham (2.10), como un conjunto de ecuaciones matriciales en el espacio recíproco, de la forma:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left\{ -\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + V_{ef}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') \right\} c_{n,k}(\mathbf{G}') = \epsilon_{n,k} c_{n,k}(\mathbf{G}). \quad (2.17)$$

En la práctica, la dimensión del conjunto base de ondas planas en la expansión (2.16) se restringe hasta cierto valor máximo de la energía cinética, conocido como energía de corte ( $E_{cut}$ ), mediante la condición:

$$\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut}. \quad (2.18)$$

La calidad de la base, es decir, el numero de ondas planas empleadas en la expansión, se puede controlar y mejorar sistemáticamente aumentando el valor del parámetro de corte  $E_{cut}$ , el cual debe ser optimizado para cada sistema.

Además de seleccionar una base adecuada para la expansión de las funciones de onda electrónica, la integración de puntos  $\mathbf{k}$  en la zona de Brillouin (ZB), es un factor fundamental en la exactitud y el costo computacional de los cálculos. En sistemas cristalinos, para determinar cantidades como la densidad de carga, la energía total, la fuerza, etc., es necesario evaluar integrales sobre los estados ocupados en la primera zona de Brillouin (ZB); o en la parte irreducible, cuando se consideran las operaciones de simetría del cristal. En la práctica, esta integración se sustituye por una suma ponderada de puntos  $\mathbf{k}$ , es decir:

$$\frac{1}{\Omega_{ZB}} \int_{ZB} f(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}), \quad (2.19)$$

donde  $\Omega_{ZB}$  es el volumen de la zona de Brillouin y  $w_{\mathbf{k}}$  es el peso ponderado de cada punto  $\mathbf{k}$ . En la actualidad existen métodos muy eficientes para la generación de los puntos  $\mathbf{k}$  y sus ponderaciones correspondientes. Entre los métodos más empleados se encuentra el propuesto por Monkhorst y Pack (MP) [34]. En este esquema, una malla uniforme de puntos  $\mathbf{k}$  se genera a lo largo de cada eje en el espacio recíproco. La malla  $\mathbf{k}_{n_1, n_2, n_3}$  se define con tres números enteros  $N_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ), que especifican el número de divisiones a lo largo de cada eje:

$$\mathbf{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_i^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \mathbf{b}_i, \quad (2.20)$$

donde  $\mathbf{b}_i$  son los vectores primitivos del espacio recíproco, y  $n_i$  es un número entero que varía entre 1 y  $N_i$ . El conjunto de puntos  $N_1 \times N_2 \times N_3$  es más simétrico, y permite asignar un determinado peso a cada punto  $\mathbf{k}$  de acuerdo al número de imágenes simétricas que éste produzca en la zona de Brillouin [34].

### 2.3.2. La aproximación del pseudopotencial

Aunque emplear una base de ondas planas es muy práctico, se tienen serios problemas cuando se pretende representar las funciones de onda de los electrones en la región de los cores atómicos, ya que se necesitaría un número muy grande de ondas planas para representar adecuadamente las rápidas oscilaciones que presentan las funciones de onda en esa región. Para solucionar este inconveniente, se acude a la aproximación del pseudopotencial. Esta aproximación se fundamenta en que los electrones de core, prácticamente no se afectan ante la presencia de átomos cercanos debido a que están fuertemente ligados a los núcleos atómicos, mientras que los electrones de valencia son los contribuyentes principales a los enlaces químicos de los materiales. Así que los electrones internos (de core) se pueden tratar en una aproximación de *core congelado*, considerando a estos electrones esencialmente fijos con respecto al núcleo, formando un sólo cuerpo con este último. Esta es la esencia de la aproximación del pseudo-potencial: reemplazar el fuerte potencial iónico ( $V \sim Z/r$ ) por un pseudopotencial más suave ( $V_{pseudo}$ ). Las funciones de onda de los electrones se reemplazan por un conjunto de funciones de onda que varían suavemente o (seudofunciones ( $\Psi_{pseudo}$ ) sobre las que actúa el pseudo-potencial, de manera que reproduzcan los niveles de energía obtenidos con la función de onda que incluye explícitamente todos los electrones (*all-electron*). Las pseudofunciones se diferencian de las funciones de onda *all-electron* sólo en el interior de la región cercana al núcleo (core atómico), donde no presentan nodos, como se ilustra en la figura 2.2. El uso de pseudofunciones de onda suaves reduce considerablemente el número de ondas planas requeridas para describir la función de onda electrónica, simplificando el cálculo de la energía total.

En general, para la construcción de un pseudopotencial inicialmente se resuelve la ecuación

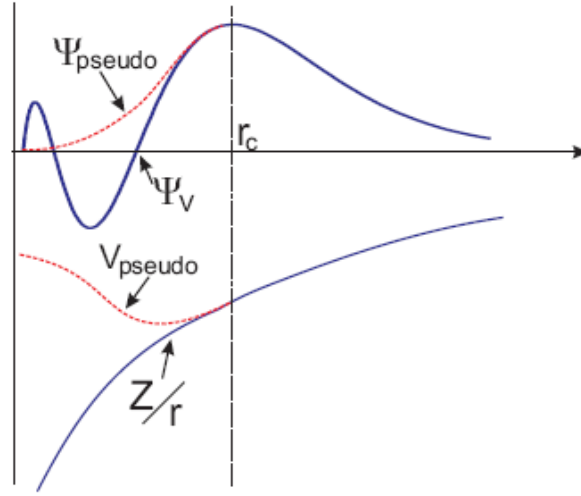


Figura 2.2: Representación esquemática de un potencial iónico, la función de onda de valencia (línea sólida azul) y los correspondientes pseudopotencial y pseudofunción de onda (línea punteada roja). Para radios mayores que  $r_c$  el pseudopotencial coincide con el potencial obtenido de un cálculo con todos los electrones. La pseudofunción de onda coincide con la función de onda verdadera de valencia fuera del radio  $r_c$ .

de Schrodinger radial para el átomo en su configuración de referencia, usualmente el estado fundamental del átomo neutro [25]:

$$-\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2}(r\psi_{nl}(r)) + \frac{l(l+1)}{r^2}\psi_{nl}(r) + V_{sc}\psi_{nl}(r) = \varepsilon_{nl}(r)\psi_{nl}(r), \quad (2.21)$$

de donde se obtiene las energías y funciones de onda de los estados electrónicos. Seguidamente, las funciones de valencia  $\psi_{nl}(r)$  se sustituyen en el interior de un cierto radio  $r_c$  por las pseudofunciones  $\tilde{\psi}_{nl}(r)$ , normalmente expandidas en polinomios o funciones esféricas de Bessel. En la region externa al radio de corte  $r_c$ , la función y la pseudofunción de onda coinciden completamente. Finalmente, se calcula el pseudopotencial  $V_{sc}$  invirtiendo la ecuación (2.21) empleando las pseudofunciones de onda  $\tilde{\psi}_{nl}(r)$  encontradas.

La aproximación de pseudopotencial fue propuesta inicialmente por Phillips y Kleinman [35]. A partir de entonces se ha desarrollado una variedad de pseudopotenciales más eficientes y adaptables a los distintos métodos teóricos existentes. Algunos de estos pseudopotenciales son los *pseudopotenciales que conservan la norma*, los PAW (*Projector Augmented Wave*) y los *pseudopotenciales ultrasuaves*. Los principales objetivos que se han propuesto en el proceso de construcción de estos pseudopotenciales son [33]:

- Obtener pseudopotenciales tan suaves como sea posible, de manera que permitan la expansión de las pseudofunciones en la menor cantidad posible de ondas planas.
- Lograr pseudopotenciales transferibles, es decir, que el pseudopotencial generado para una configuración atómica particular pueda reproducir correctamente otras configura-

ciones. Esto garantiza la fiabilidad de los resultados en aplicaciones del estado sólido, donde el potencial cristalino es necesariamente diferente de un potencial atómico.

- Conseguir pseudopotenciales cuya pseudodensidad de carga (la densidad de carga construida con las pseudofunciones) reproduzca la densidad de carga de valencia tan exacta como sea posible.

### Pseudopotenciales que conservan la norma

Teniendo en cuenta las características anteriores, se construyeron los llamados *pseudopotenciales que conservan la norma* desarrollados principalmente por Hamann y colaboradores [36] y luego refinados por el grupo de Bachelet [37], quienes tabularon pseudopotenciales exactos para los elementos de la tabla periódica. En este tipo de pseudopotenciales se destaca la siguiente característica: La pseudofunción de onda y la función de onda de valencia (verdadera) son idénticas en la región fuera del core de radio  $r_c$ . Dentro del core, las pseudofunción de onda difiere de la función de onda verdadera, pero se impone la condición que sus normas sean iguales.

### Pseudopotenciales ultrasuaves

Los pseudopotenciales ultrasuaves surgen como alternativa a los inconvenientes presentados en los pseudopotenciales que conservan la norma, y se construyeron en la década de los 90 por Vanderbilt y colaboradores [38, 39, 40]. En estos pseudopotenciales se elimina la condición de conservar la norma, y consecuentemente, las pseudofunciones de onda no estarían normalizadas y no se tendría una densidad electrónica completa. Por tal razón, se deben incluir operadores de aumento de carga para contrarrestar tal efecto en las funciones de valencia. A pesar de tener una descripción más pobre, respecto a los pseudopotenciales que conservan la norma, el hecho de reducir el número de funciones base entre un 60 % y un 80 % compensa el esfuerzo computacional extra que requiere incluir operadores de aumento de carga. Además, estos pseudopotenciales han demostrado ser muy útiles al tratar sistemas  $3d$ , que no tienen estados de core de igual  $l$ , haciéndolos muy localizados (por la ausencia de repulsion con los estados del core) y difíciles de simular con ondas planas. Comparados con los pseudopotenciales que conservan la norma, los pseudopotenciales ultrasuaves producen mejores réplicas de los estados de referencia y son más transferibles para sistemas con orbitales  $3d$ . Por estas razones éstos pseudopotenciales son ampliamente utilizados en la actualidad, y se han considerado en el presente trabajo.

En la figura 2.3 se ilustra esta situación para el caso del orbital de valencia  $3d$  del átomo de níquel ( $\Psi$ ). Este orbital está fuertemente localizado y no tiene nodos, lo que significa que va a ser muy difícil conseguir una pseudofunción de onda mucho más suave que este orbital, y que tenga la misma norma. Este caso se presenta cuando se trabaja con pseudopotenciales

que conservan la norma ( $\Psi_{ncpp}$ ). Sin embargo, si se elimina la condición de la conservación de la norma se consigue una pseudofunción de onda mucho más suave ( $\Psi_{uspp}$ ). Esta es la situación obtenida cuando se trabaja con pseudopotenciales ultrasuaves.

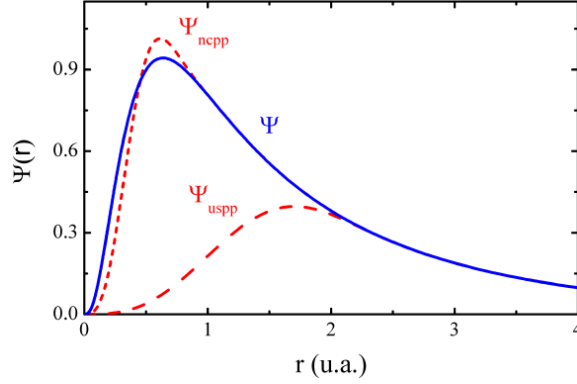


Figura 2.3: Función de onda radial del orbital de valencia 3d del níquel (línea continua), y las correspondientes pseudofunciones de onda generadas, usando el método de Troullier-Martins (línea punteada) y el método de Vanderbilt (línea a trazos).

Teniendo una expresión aproximada para el potencial de intercambio y correlación y una base adecuada en la cual se puedan expandir las funciones de una partícula de Kohn-Sham podemos resolver las ecuaciones asociadas. En cálculos basados en DFT las ecuaciones de Kohn-Sham se resuelven separadamente sobre una grilla de puntos de muestreo en la zona irreducible de Brillouin y los orbitales resultantes se usan para construir la densidad de carga. El proceso consiste en fijar una densidad de carga y resolver una ecuación de valores propios en cada punto de la zona irreducible de Brillouin. Esto equivale a resolver auto-consistentemente las ecuaciones de Kohn-Sham, ya que los estados electrónicos ocupados generan una nueva densidad de carga, la cual produce el potencial electrónico que a su vez fue usado para construir las ecuaciones. De esta manera la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham se reduce a un problema de valores propios que se resuelve mediante la diagonalización de una matriz hamiltoniana cuyo tamaño está determinado por el número de ondas base que se utilizan para expandir las funciones de onda electrónicas. En la figura 2.4 se muestra un diagrama de flujo en el que se indica, de manera general, los pasos de la solución autoconsistente de las ecuaciones de Kohn-Sham. Primero se construye el potencial iónico, definiendo los tipos de átomos y sus respectivas posiciones. Se escoge la energía de corte para la expansión del conjunto de ondas base y se calcula una densidad electrónica inicial con la que se establecen los potenciales de Hartree y de intercambio-correlación, para después resolver las ecuaciones de Kohn-Sham y obtener una nueva densidad electrónica. Se comparan las densidades electrónicas inicial y nueva, si las densidades no son similares se repite el ciclo usando la nueva densidad para resolver nuevamente las ecuaciones de Kohn-Sham, el proceso termina cuando la densidad electrónica obtenida en uno de estos ciclos no presenta una variación significativa con respecto a la lograda en el ciclo anterior; con esta última densidad se calcula la energía total.

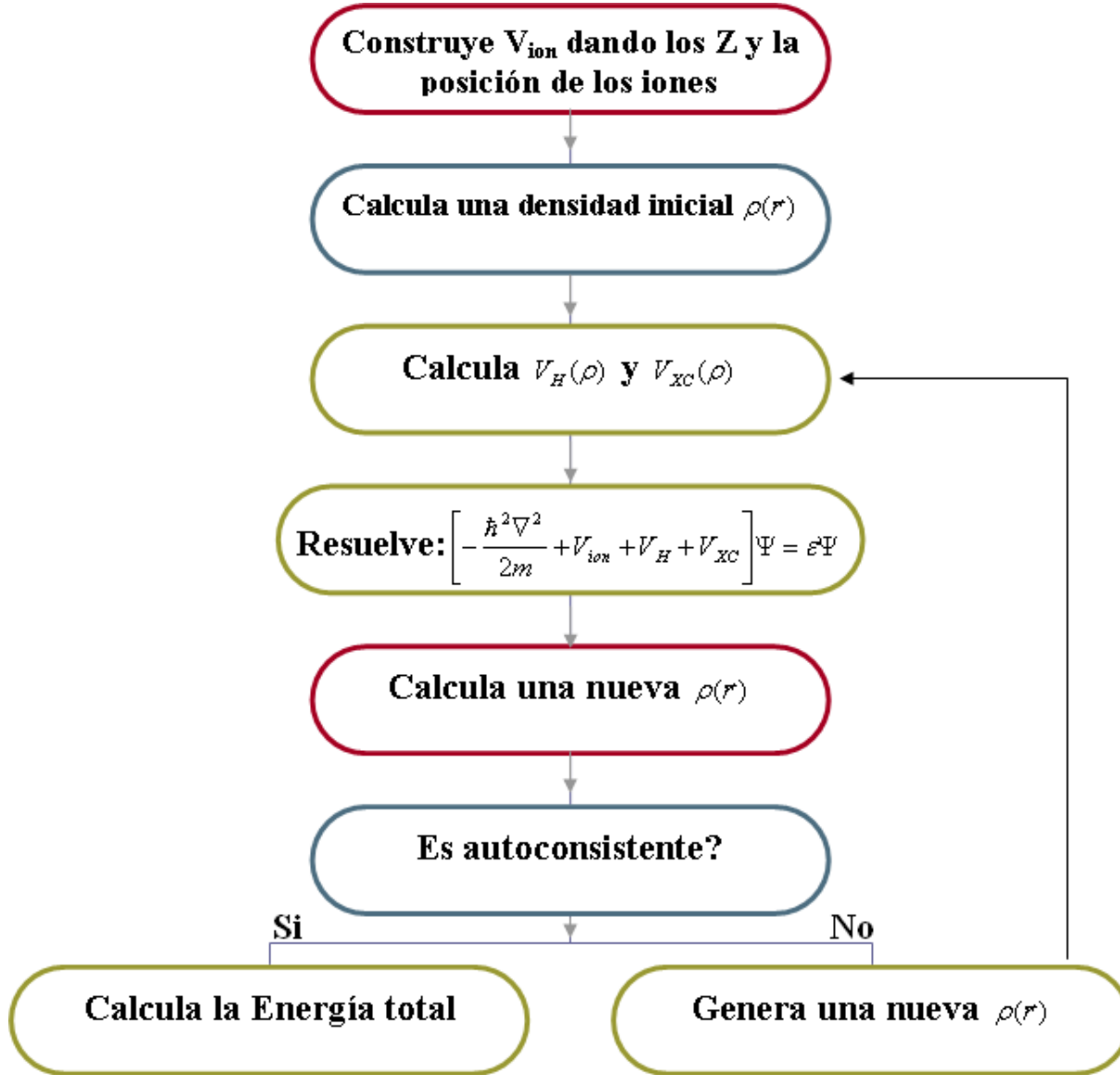


Figura 2.4: Diagrama esquemático del ciclo autoconsistente en el cálculo de energía total mediante DFT.

En la actualidad existen diversos paquetes numéricos para solucionar iterativamente estas ecuaciones de Kohn-Sham, y entre los más utilizados se encuentran WIEN, QUANTUM-espresso y SIESTA. Los cálculos necesarios para el desarrollo de este estudio, se han realizado con el paquete QUANTUM-espresso [41].

### 2.3.3. Esquema de supercelda

El esquema o modelo de supercelda permite estudiar sistemas no periódicos (como superficies, defectos, moléculas y átomos aislados) empleando un conjunto base de ondas planas con condiciones de contorno periódicas en tres direcciones. En éste modelo el sistema se representa empleando una supercelda, la cual se construye a partir del crecimiento de una

celda unitaria y la inclusión de una región de vacío [42]. En el caso de las superficies, la periodicidad del sistema se reduce a dos dimensiones debido a la falta de simetría traslacional en la dirección normal al plano superficial. De manera que, la superficie se describe por medio de un número finito de capas atómicas (slab o terraza atómica) y una región de vacío dentro de la supercelda, reduciendo la simetría (en comparación con el material en volumen) en la dirección  $z$ . Las condiciones de contorno periódicas garantizan que la terraza sea cíclica en las direcciones  $x$  e  $y$ , pero impone una repetición de terrazas en la dirección  $z$ , las cuales están separadas por la región de vacío, como se muestra en la figura 2.5. Para asegurar que los resultados obtenidos correspondan a una superficie aislada se debe elegir un espesor del vacío considerable entre las terrazas para garantizar que no se presente interacción entre éstas. También es importante que la terraza sea lo suficientemente ancha, de manera que las superficies generadas no interactúen a través del volumen. En general, el valor adecuado para el número de capas atómicas en la terraza y el espesor del vacío se determinan a partir de pruebas de convergencia. Existen dos maneras para construir la supercelda: mediante una terraza simétrica o no simétrica. En la supercelda simétrica ambos lados de la terraza simulan la superficie, y por tanto, se dejan relajar cuando se estudian las propiedades superficiales, mientras las capas internas se fijan para simular el volumen del material. En la supercelda no simétrica, la terraza sólo tiene un lado que representa la superficie, y el otro lado se fija para representar el comportamiento de los átomos en el volumen, como se muestra en la figura 2.5. Hay que notar que existen sistemas donde no se puede emplear una supercelda simétrica, como el caso del sistema estudiado en el presente trabajo, ya que se generan dos superficies inequivalentes al cortar el sólido en la dirección  $z$  (por la ausencia de la simetría de inversión en este eje).

El material que se estudia en este trabajo es un compuesto III-V, que corresponde a una estructura tetrahedralmente coordinada, donde se asignan dos electrones a cada enlace químico. Cada átomo del grupo III contribuye con  $\frac{3}{4}e^-$  a un enlace químico, mientras que cada átomo del grupo V contribuye con  $\frac{5}{4}e^-$  a cada enlace tetrahedral [43]. En una terraza atómica de este compuesto, la polaridad (0001) correspondiente a la superficie terminada en aluminio presenta un enlace suelto por cada átomo de aluminio, mientras que la polaridad (000 $\bar{1}$ ) correspondiente a la superficie terminada en nitrógeno presenta un enlace libre por átomo de nitrógeno. De manera que si se desea estudiar la superficie (0001), se deben saturar los enlaces libres de los átomos de nitrógeno en la superficie (000 $\bar{1}$ ) con átomos de hidrógeno que proporcionen  $\frac{3}{4}e^-$  ( $^{0.75}H$ ). Esta pasivación de la superficie (000 $\bar{1}$ ) se realiza con el fin de evitar acumulación de carga en esta superficie. Si por el contrario se estudia la superficie (000 $\bar{1}$ ), se deben amarrar los enlaces sueltos de los átomos de boro en la superficie (0001) con átomos de hidrógenos de carga  $\frac{5}{4}e^-$  ( $^{1.25}H$ ).

La superficie ideal obtenida corresponde a un arreglo geométrico igual al de un plano atómico en el volumen cristalino y paralelo a dicha superficie. La superficie ideal es inestable a causa de la presencia de enlaces flotantes o libres y por lo tanto es necesario un proceso de relajación para minimizar su energía. En este proceso los átomos en la superficie forman

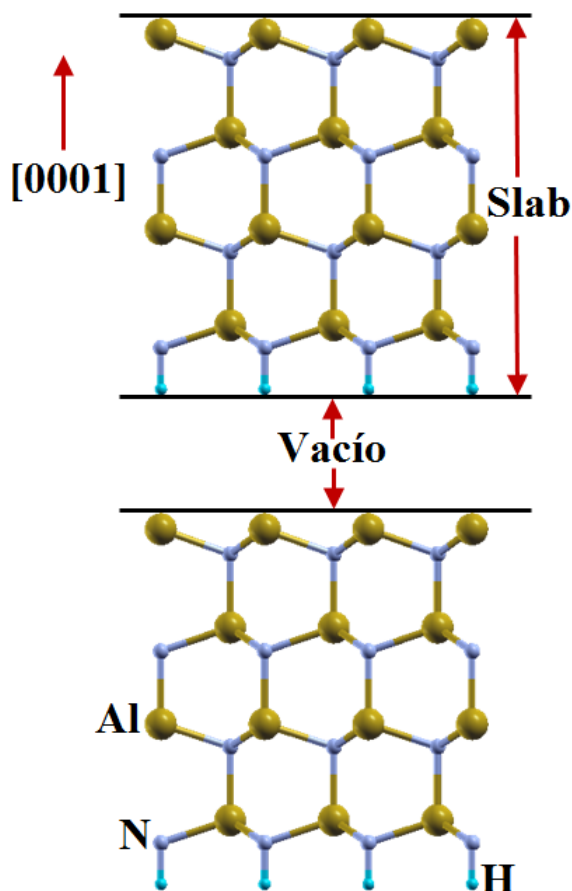


Figura 2.5: Esquema de la supercelda usada para el estudio de la superficie (0001)AlN. Cada terraza (*slab*) consiste de ocho capas atómicas: cuatro capas de aluminio y cuatro de nitrógeno. Además se presenta una capa de pseudo-hidrógenos que satura los enlaces libres de los nitrógenos inferiores.

una nueva configuración en la que se satura la densidad de carga de los enlaces libres, obteniéndose una estructura atómica con energía mínima. Un proceso de relajación indica un desplazamiento relativamente uniforme del plano atómico de la superficie con respecto al cristal, es decir, el desplazamiento se puede presentar de dos maneras: que el plano atómico superficial se acerque al cristal o que se aleje del cristal. El desplazamiento descrito ayuda a minimizar la energía logrando una configuración estable, sin embargo en algunas situaciones se necesita más que este desplazamiento para conseguir el equilibrio. En este caso se habla de una reconstrucción superficial, que surge del establecimiento de otros enlaces entre los átomos de la superficie y/o de la aparición de enlaces entre átomos de la superficie y un adsorbato atómico.

#### 2.3.4. Condiciones de cálculo

El estudio de los procesos de adsorción y difusión de los átomos metales de transición V y Zr sobre la superficie (0001)AlN se realizó empleando el formalismo de la teoría del



funcional de la densidad (DFT) como está implementada en el paquete computacional QUANTUM-espresso [41]. Las ecuaciones de Kohn-Sham se resolvieron auto-consistentemente para ambas polarizaciones de espín, expandiendo la función de onda de Kohn-Sham en un conjunto base de ondas planas con una energía de corte  $E_{cut}$  de 50 Ry, mientras que para la densidad de carga se utilizó una energía de corte de 500 Ry. Las interacciones electrón-ión se describieron por medio de pseudopotenciales atómicos ultrasuaves, generados con el código computacional **uspp** de Vanderbilt [44]. Para describir la interacción electrón-electrón, los efectos de intercambio y correlación se trataron con la aproximación del gradiente generalizado (GGA) en la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [32], la cual ha demostrado ser muy eficiente para el estudio de sistemas adsorbato-superficie.

Para la integración en la primera zona de Brillouin se usó una malla equidistante de puntos  $\mathbf{k}$ , generados en el esquema de Monkhorst-Pack [34]. Se empleó una malla  $\mathbf{k}$  de  $10 \times 10 \times 10$  para el AlN en volumen, una malla de  $5 \times 5 \times 1$  para los cálculos de la superficie (0001)AlN en las geometría  $2 \times 2$ . Para el cálculo de las ocupaciones parciales de los estados electrónicos cerca al nivel de Fermi se empleó la técnica de smearing propuesta por Methfessel-Paxton [45], con un parámetro de *smearing* de ancho  $\sigma = 0.272$  eV. Los parámetros anteriores aseguran una convergencia en la energía total menor a 1 meV.

La superficie (0001)AlN en la geometría  $2 \times 2$  se simuló empleando el modelo de supercelda no simétrica [42], como se muestra en la figura 2.5. La terraza atómica, de aproximadamente 10 Å de ancho, se construyó con cuatro bicapas de Al y N (4 capas de Al y 4 capas de N), junto con una capa inferior de pseudo-hidrógenos. Cada uno de los átomos de pseudo-hidrógeno poseen una carga fraccionaria de  $\frac{3}{4}e^-$ , empleados para saturar los enlaces libres de los átomos de nitrógeno en la superficie inferior de la terraza. Las terrazas consecutivas se separan por una región vacía en la dirección  $z$  con un espesor de aproximadamente 15 Å. Los átomos de Al y N (junto con los pseudo-hidrógenos) en las dos bicapas inferiores se fijaron en las configuraciones de equilibrio en el volumen para simular el entorno volumétrico del AlN (ver figura 2.5). Para los átomos de Al y N, en las dos bicapas superiores (junto con los adsorbatos atómicos) se realizó la optimización geométrica de las posiciones atómicas hasta que las componentes de la fuerza sobre cada uno de los átomos fue inferior a 10 meV/Å.

### 3. EL ALN EN EL VOLUMEN Y LA SUPERFICIE LIMPIA (0001)ALN

En este capítulo, inicialmente se determinan algunas propiedades estructurales (parámetros de red, módulo de volumen) y termodinámicas (energías de cohesión y de formación) del nitruro de aluminio (AlN) en el volumen de la fase wurzita. En particular, se requieren los parámetros de red del AlN en el volumen para construir la supercelda que modela la superficie (0001)AlN. Además, la energía de formación del AlN es una cantidad fundamental para determinar la energía de formación superficial. Por lo tanto, se asume que las propiedades obtenidas son transferibles y válidas para sistemas más grandes, como las superficies del AlN. Por lo anterior, seguidamente se analiza la estructura atómica y las propiedades electrónicas de la superficie limpia (0001)AlN en una geometría  $2 \times 2$ .

#### 3.1. Nitruro de aluminio (AlN) en el volumen

En el presente estudio se considera la estructura hexagonal tipo wurzita, debido a que es la estructura de cristalización más estable del AlN en condiciones ambientales, y la mayoría de los dispositivos basados en AlN, se fabrican en ésta fase de cristalización.

La estructura wurzita presenta una celda unitaria hexagonal con dos parámetros de red,  $a$  en el plano  $xy$  y  $c$  perpendicular a este plano, y un parámetro interno  $u$ , que define la mínima distancia, en unidades de  $c$ , entre un átomo de N y un átomo de Al. Su grupo espacial asociado es  $P6_3mc$  (#186). En su celda unitaria se encuentran dos átomos del grupo III (Al) en  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$ , y dos átomos de nitrógeno (N) en  $\mathbf{r}_3$  y  $\mathbf{r}_4$ , con

$$\begin{aligned}\mathbf{r}_1 &= \mathbf{0}, \\ \mathbf{r}_2 &= \frac{2}{3}\mathbf{a}_1 + \frac{1}{3}\mathbf{a}_2 + \frac{1}{2}\mathbf{a}_3, \\ \mathbf{r}_3 &= u\mathbf{a}_3, \\ \mathbf{r}_4 &= \frac{2}{3}\mathbf{a}_1 + \frac{1}{3}\mathbf{a}_2 + \left(\frac{1}{2} + u\right)\mathbf{a}_3,\end{aligned}\tag{3.1}$$

donde  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  y  $\mathbf{a}_3$  son los vectores de la red primitiva en el espacio directo.

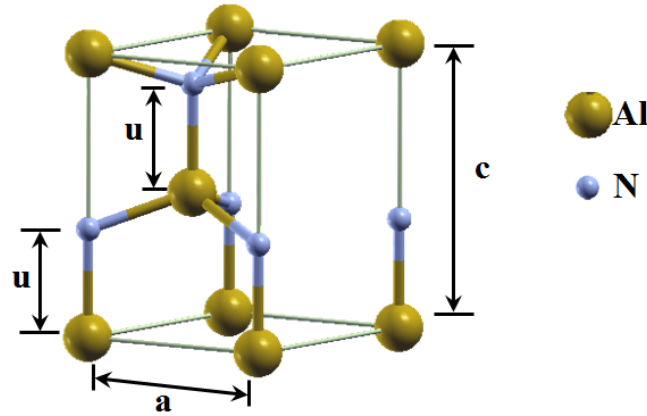


Figura 3.1: Celda unitaria para la estructura wurzita, usada en los cálculos de energía total del compuesto binario AlN.

Es necesario conocer los tres parámetros  $a$ ,  $c$  y  $u$ , que determinan la posición relativa de los átomos en la celda unitaria, para caracterizar completamente al compuesto precursor hexagonal. En esta estructura cada átomo de Al está rodeado por cuatro átomos próximos de N y de igual forma cada átomo de N tiene cuatro átomos de Al como primeros vecinos, lo que indica una estructura tetrahedralmente coordinada (ver figura 3.1). Su celda primitiva en el espacio recíproco es también una red hexagonal, sólo que con una rotación de ejes y le corresponde un prisma hexagonal como primera zona de Brillouin (ver figura 3.2).

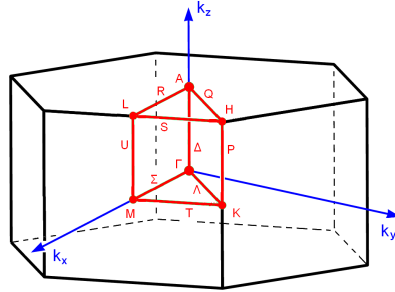


Figura 3.2: Primera zona de Brillouin para una estructura wurzita. Se señalan los puntos y caminos de alta simetría.

### 3.1.1. Propiedades estructurales y termodinámicas del AlN

Para determinar la geometría de equilibrio de la fase de wurzita, se optimizaron volumen de la celda unitaria  $V$ , relación  $c/a$  y el parámetro interno  $u$ . En el proceso de optimización, inicialmente se considera una estructura wurzita ideal ( $c/a = \sqrt{8/3}$ ,  $u = 3/8$ ) y se determina el volumen de equilibrio  $V_0$  variando la constante de red  $a$ . Seguidamente, el volumen de equilibrio  $V_0$  y el parámetro interno  $u$  se mantienen fijos, y se optimiza la energía como una función de  $c/a$ , obteniéndose un nuevo  $c/a$ . De nuevo, con la razón  $c/a$  y el volumen de equilibrio  $V_0$  fijos, se obtiene el parámetro interno  $u$  por relajación de las

posiciones atómicas, calculando las fuerzas atómicas hasta que todas las componentes de las fuerzas residuales sean menor a  $10 \text{ meV}/\text{\AA}$ . Este procedimiento se repite varias veces hasta lograr una convergencia en energía total menor a  $1 \text{ meV}$ . Finalmente, se fijan los valores optimizados de  $c/a$  y  $u$ ; y los valores de energía en función del volumen se ajustan por mínimos cuadrados a la ecuación de estado de Murnaghan [46]

$$E(V) = E_{coh} + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1}. \quad (3.2)$$

De esta manera se determina el volumen de equilibrio ( $V_0$ ) y consecuentemente el parámetro de red de equilibrio ( $a_0$ ), la energía de cohesión ( $E_{coh}$ ), y otros parámetros estructurales como el módulo de volumen ( $B_0$ ) y su primera derivada respecto a la presión ( $B'_0$ ).

La energía de cohesión  $E_{coh}$  define la energía necesaria para separar el cristal en sus partes constituyentes, es decir, en los elementos químicos que constituyen el sólido. La energía de cohesión se calcula mediante la expresión

$$E_{coh} = E_{tot}^{AB} - E_{tot}^A - E_{tot}^B, \quad (3.3)$$

donde  $E_{tot}^{AB}$ ,  $E_{tot}^A$  y  $E_{tot}^B$  son las energías totales del compuesto  $AB$ , y de los átomos aislados  $A$  y  $B$ , respectivamente. Para obtener un valor correcto de la energía de cohesión, la energía total para el compuesto y la energía total de átomos libres se calculan usando el mismo nivel de precisión. La energía total de cada átomo individual se calcula empleando el modelo de supercelda, con un átomo en el centro y un parámetro de red grande, con el fin de evitar la interacción entre imágenes periódicas.

Por otro lado, la estabilidad estructural del compuesto  $AB$  se puede estudiar teniendo en cuenta la fase sólida de los componentes que lo conforman, de manera que, la energía para formar el sólido o energía de formación  $\Delta H_f$  a temperatura cero se define como:

$$\Delta H_f^{AB} = E_{tot}^{AB} - E_{tot}^A - E_{tot}^B, \quad (3.4)$$

donde  $E_{tot}^{AB}$ ,  $E_{tot}^A$  y  $E_{tot}^B$  corresponden a las energías totales de las fases de cristalización en el volumen del compuesto  $AB$  por fórmula unidad, y de los elementos  $A$  y  $B$  por átomo, respectivamente. La energía de formación, además de dar información de la estabilidad estructural del compuesto, se utilizará en el cálculo de la energía de formación superficial.

La figura 3.3 (izquierda) muestra la gráfica de energía como una función de  $c/a$  para la estructura wurzita del AlN, donde el valor mínimo de la energía corresponde al valor óptimo del parámetro correspondiente, obteniéndose  $c/a = 1.603$ , el cual es menor que el valor ideal de  $c/a = 1.632$ . La figura 3.3 (derecha) muestra la curva de energía total como una función del volumen,  $E(V)$ , ajustada con la ecuación de estado de Murnaghan

(ecuación 3.2). Las energías y volúmenes están dados por fórmula unidad (AlN); hay dos moléculas de AlN en la celda unitaria de la fase wurzita. Los valores calculados de las constantes de red  $a$  y  $c$  sobreestiman ligeramente a los datos experimentales. Para estudiar la estabilidad estructural del material, se calcula la energía de formación por medio de la ecuación (3.4), junto con los valores de la energía de cohesión del Al en el volumen y la molécula de  $N_2$ .

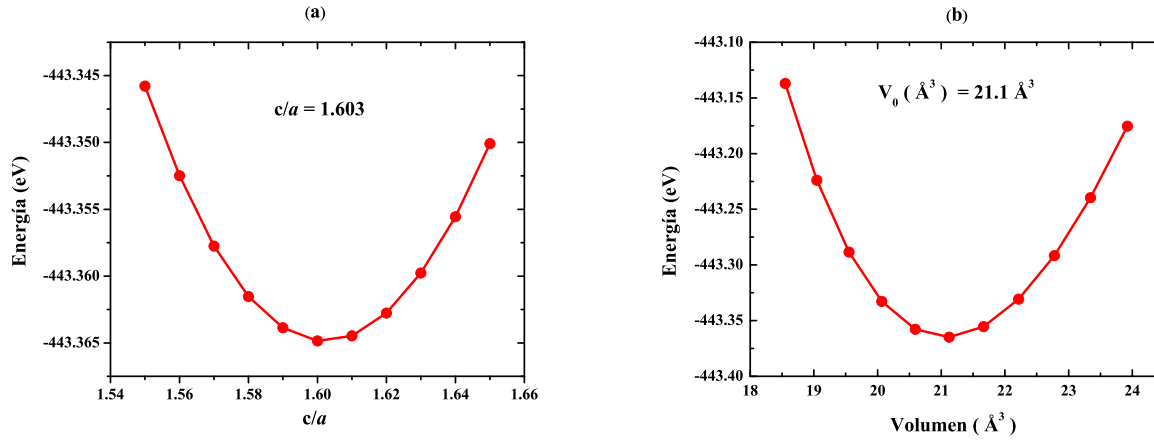


Figura 3.3: (a) Energía total (en eV por fórmula unidad) en función de  $c/a$  y (b) energía total (en eV por fórmula unidad) en función de  $V$  para el AlN. Los puntos corresponden a los valores calculados y la línea continua es el ajuste.

Los parámetros estructurales y termodinámicos calculados para el AlN en la fase wurzita se reportan en la tabla 3.1:

Ref.	Método	$a(\text{\AA})$	$c/a$	$u(c)$	$V_0(\text{\AA}^3)$	$B_0(\text{GPa})$	$E_0(\text{eV})$	$\Delta H(\text{eV})$	$d_{23}(\text{\AA})$
Presente	uspp	3.118	1.603	0.382	21.100	194.100	-11.120	-2.891	1.908
[47]	Exp.	3.110	1.601	0.382	20.902		-11.669	-3.130	1.902
[48]	ncpp	3.113	1.619		21.101	192.000	-11.403		
[49]	ussp	3.109	1.601		20.800		-12.071		

Tabla 3.1: : Parámetros estructurales del AlN en la fase wurzita calculados con la aproximación GGA-PBE. Se presenta la constante de red  $a$ , la razón  $c/a$ , el parámetro interno  $u$ , el volumen de equilibrio  $V_0$ , el módulo de volumen  $B_0$ , la energía mínima  $E_0$ , la energía de formación  $\Delta H$  y la separación vertical Al-N ( $d_{23}$ ). Se presentan resultados experimentales (Exp.), y reportados por otros autores empleando pseudopotenciales ultrasuaves (uspp) y conservadores de la norma (ncpp).

Se nota que la constantes de red  $a$  calculada para AlN, es ligeramente mayor que el correspondiente valor experimental. Este resultado confirma la tendencia de la aproximación GGA de sobre-estimar ligeramente el valor de la constante de red respecto al valor experimental. Consecuentemente, el valor del módulo de volumen es ligeramente menor que el dato experimental, confirmando la tendencia de la GGA de sub-estimar el módulo de

volumen en los nitruros del grupo III, como fue demostrado por Stamp y Van der Walle [50]. Se observa que la energía de formación calculada para el AlN es cercana al valor experimental.

### 3.1.2. Propiedades electrónicas del AlN

Para describir las propiedades electrónicas de sistema de muchos electrones, usualmente se analizan los esquemas de estructura de bandas y densidad de estados (density of states, DOS). Estos diagramas muestran la distribución de los estados electrónicos en energías y en el espacio de los vectores  $\mathbf{k}$ . No muestran localización de los estados electrónicos en el espacio real, debido a que las funciones base de los orbitales de Kohn-Sham son ondas planas y están completamente deslocalizadas. Cada punto  $\mathbf{k}$  en la zona de Brillouin presenta un número finito de estados o niveles energéticos. Estos niveles evolucionan a través de todos los puntos  $\mathbf{k}$ , originando las bandas de energía, que se representan mediante diagramas conocidos como estructura de bandas. En los sistemas de la materia condensada, los niveles energéticos son tan numerosos que dejan de ser discretos y forman una banda continua de estados permitidos  $E_n(\mathbf{k})$ . Por otro lado, la densidad de estados es la integración de la estructura de bandas sobre el espacio de los vectores  $\mathbf{k}$ . La densidad de estados local (local density of states, LDOS) se refiere únicamente a un conjunto de átomos y no a la totalidad del sistema. Si la LDOS describe los diferentes orbitales atómicos recibe el nombre de densidad de estados parcial (partial density of states, PDOS). Esta última se calcula realizando proyecciones de las ondas planas sobre esféricos armónicos centrados en cada uno de los átomos.

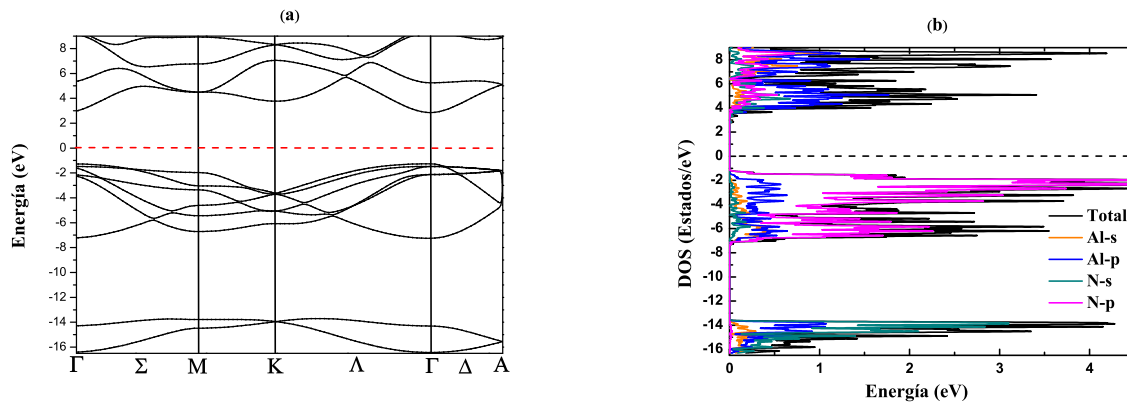


Figura 3.4: : (a) Estructura de bandas y (b) Densidad de estados del AlN en la fase wurzita para condiciones de mínima energía y/o volumen de equilibrio ( $P=0$ ).

La figura 3.4 muestra la estructura de bandas y la densidad de estados parcial (discriminada por orbitales) para el AlN en el volumen de equilibrio de la estructura wurtzita. Se observa un comportamiento semiconductor con una brecha prohibida de energía (gap) de  $\sim 4.3$

eV entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción. La brecha prohibida de energía es directa y está localizada en el punto  $\Gamma$  de la primera zona de Brillouin. El valor de la brecha prohibida de energía obtenido concuerda con anteriores cálculos ab-initio, mientras que subestima el valor experimental de 6.3 eV [51]. Se recuerda que los cálculos ab-initio con GGA tienden a subestimar el valor experimental de la brecha prohibida de energía. Sin embargo, es ampliamente aceptado que la estructura de bandas calculada con GGA coincide cualitativamente con los resultados experimentales en cuanto al orden de los niveles y la forma de las bandas de energía [28].

En la gráfica de densidad de estados, la banda de valencia presenta dos regiones, la primera es una región profunda por debajo de  $\sim -13.2$  eV constituida básicamente por electrones  $2s$  del N y una contribución más pequeña de electrones  $2s$  y  $2p$  del Al. La segunda región entre  $\sim -7.0$  eV y  $\sim -1.5$  eV, un poco más ancha, está formada mayoritariamente por electrones  $2p$  del N y una contribución pequeña de los demás electrones. La banda de conducción por encima del nivel de Fermi se compone principalmente de orbitales  $2p$  del Al y una menor contribución de los demás orbitales electrónicos. El borde superior de la banda de valencia está conformada principalmente por orbitales  $2p$  del N y el borde inferior de la banda de conducción por orbitales  $2p$  del Al, indicando que estos son los electrones responsables de las transiciones electrónicas entre las bandas de valencia y conducción.

### 3.2. Superficie limpia (0001)AlN

Las propiedades estructurales y electrónicas de las superficies del nitruro de aluminio (AlN) dependen principalmente de la orientación de la superficie (plano en que se corta el cristal), la terminación de la superficie (átomos que se encuentran en la capa superior de la superficie) y la reconstrucción superficial (cambios en las posiciones atómicas en la superficie).

Películas epitaxiales de nitruros del grupo III (AlN, GaN, InN) en estructura wurzita comúnmente se crecen sobre el plano basal de Zafiro, SiC(0001)-terminada en Si y esto conduce a una superficie (0001) de nitruros del grupo III [52, 53, 54]. En la estructura wurzita, el eje  $c$  (dirección [0001]) es un eje polar debido a que no presenta simetría de inversión, y las direcciones a lo largo del eje  $c$  no son equivalentes. De manera que los átomos en el plano basal  $\{0001\}$  se distribuyen en capas dobles o bicapas. Las dos capas de cada bicapa están cerca entre sí y una contiene los cationes (Al), mientras que en la otra están los aniones (N). Las bicapas tienen dos caras polares y la superficie sobre el plano basal debe terminar en Al o en N, como se observa en la Figura 2.5. El término superficie (0001) -cara de Al- indica que los átomos de Al están en la parte superior de la bicapa  $\{0001\}$ . Del mismo modo, la superficie de (000 $\bar{1}$ ) -cara de N- indica que los átomos de N están en la parte inferior de la bicapa  $\{0001\}$ . En los experimentos, se ha podido controlar la orientación de la superficie mediante la elección del sustrato (orientación y preparación de la superficie) y el proceso de crecimiento. Experimentos realizados en los últimos años muestran que la calidad de

las películas depositadas por Metal Organic Chemical-Vapor Deposition (MOCVD) y por Molecular Beam Epitaxy (MBE) resultan crecer favorablemente en la dirección [0001] [55]. En el presente trabajo nos enfocaremos en la superficie (0001) AlN la cual es la superficie de referencia para las aplicaciones tecnológicas realizadas hasta hoy. El crecimiento en la dirección polar Al (0001) generalmente conduce a una morfología superficial suave y de alta calidad, mientras que el crecimiento en la dirección polar N (000 $\bar{1}$ ) conduce a superficies más rugosas [56]. Algunos estudios han reportado previamente varias reconstrucciones superficiales del AlN por *reflection high energy electron diffraction* (RHEED). Entre estos patrones se presentan comunmente los de simetría  $1 \times 1$ ,  $2 \times 2$ ,  $2 \times 6$ ,  $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$  [16, 56, 57]. El presente trabajo se centra en el estudio de la superficie (0001)AlN, debido a que presenta buena morfología superficial, y es la superficie de referencia para todas las aplicaciones tecnológicas del AlN realizadas hasta la fecha.

### 3.2.1. Reconstrucción superficial (0001)AlN- $2 \times 2$

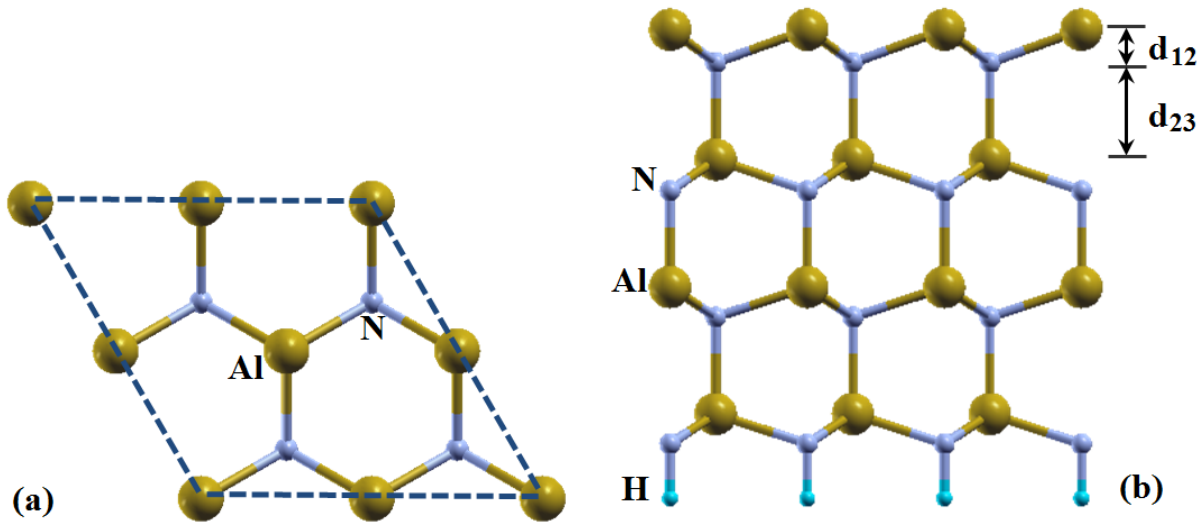


Figura 3.5: : Estructura ideal y limpia para la superficie (0001)AlN en una celda  $2 \times 2$ . (a) En la vista superior se presenta la última bicapa Al-N. (b) En la vista lateral se muestra la terraza o slab del sistema.  $d_{12}$  es la separación entre la primera y segunda capa superficial y  $d_{23}$  es la distancia vertical entre la segunda y tercera capa del slab.

En el pasado se han reportado estudios teóricos sobre algunas reconstrucciones de la superficie (0001)AlN, resaltando específicamente la importancia de la geometría  $2 \times 2$ . En particular, este patrón de reconstrucción regularmente se presenta en la superficie (0001)AlN, convirtiéndose en una geometría característica de esta superficie. Por tal razón, el presente trabajo se enfoca en la geometría  $2 \times 2$  de la superficie (0001)AlN, que contiene cuatro átomos de cada tipo por capa. La Figura 3.5 corresponde a una vista superior y lateral de la celda unitaria  $2 \times 2$  para la superficie (0001)AlN. En la vista superior se observa la capa superficial de cada elemento constituyente de la última bicapa. En la vista lateral,



se aprecia la supercelda empleada en simulación de la superficie limpia (0001)AlN constituida de 8 celdas unitarias de la fase wurzita del AlN (ver figura 3.1), dos apiladas en la dirección [0001] y cuatro apiladas en los planos paralelos a la superficie. Además, se señala la separación entre la primera y segunda capa superficial ( $d_{12}$ ) y la distancia vertical entre la segunda y tercera capa del slab ( $d_{23}$ ).

Se analizaron las propiedades estructurales y electrónica de la superficie limpia y el proceso de adsorción de átomos de Al y N, con el fin de modelar la superficie en un ambiente de Al y N, como ocurre durante el crecimiento del AlN hexagonal. Los cálculos se realizaron empleando la geometría  $2 \times 2$  en la que hay varios sitios especiales para la adsorción superficial. Se escogieron los sitios de alta simetría más probables para la adsorción, rotulados como  $T_1$ ,  $H_3$  y  $T_4$ , mostrados en la Figura 3.6. En la posición  $T_1$  (atop) el adsorbato se sitúa arriba de un átomo de aluminio de la primera capa de la superficie (0001)AlN. Los sitios de adsorción  $H_3$  y  $T_4$  presentan coordinación tres. Un adsorbato en el sitio  $T_4$  (hcp) se ubica directamente arriba de un átomo de nitrógeno de la segunda capa, mientras que en el sitio  $H_3$  (fcc) el adsorbato se localiza justo arriba del centro de un hexágono formados por la bicapa superficial Al-N.

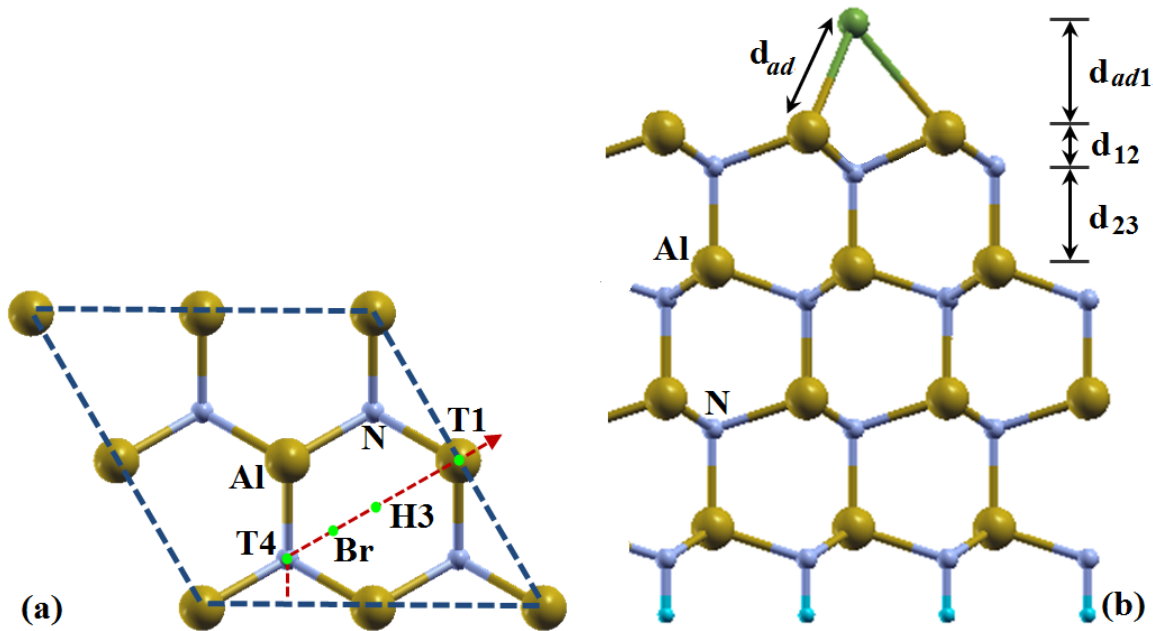


Figura 3.6: (a) Vista superior de la estructura atómica para la última bicapa de la superficie (0001)AlN- $2 \times 2$ , mostrando los sitios de alta simetría para la adsorción. La posición *Br* localiza la barrera de difusión para el adsorbato atómico. La línea a trazos indica el camino para la difusión del adsorbato atómico. (b) Vista lateral de la superficie (0001)AlN con un adsorbato atómico en el sitio  $T_4$ .  $d_{ad}$  es la longitud de enlace entre el adsorbato y los átomos de Al más cercanos en la primera capa superficial.  $d_{12}$  y  $d_{23}$  son las distancias entre la primera y segunda, y segunda y tercera capa superficial, respectivamente.

Los resultados de la optimización geométrica en las posiciones atómicas durante el proceso

de adsorción de Al y N, se reportan en la Tabla 3.2. Se observa que los resultados obtenidos en este estudio están en buen acuerdo con los reportados por Northrup y Di Felice [21]. En la sitio  $T_4$ , la distancia entre el adsorbato de N y los átomos de Al superficiales es mucho mayor que la obtenida cuando el N se ubica en el sitio  $H_3$ . Esto se debe a la repulsión entre el adsorbato de N en  $T_4$  y los átomos de N en la segunda capa del slab, interacción que no ocurre en el sitio  $H_3$ . Cuando se adsorbe aluminio, esta interacción es atractiva. De manera que la distancia entre el adsorbato de Al y los átomos superficiales de Al en el sitio  $T_4$  es más pequeña que la obtenida en la configuración Al- $H_3$ .

Parámetro	Limpia	Al- $T_4$	Al- $H_3$	Al- $T_1$	N- $T_4$	N- $H_3$	N- $T_1$
$d_{ad}$	—	2.541 (2.500)	2.726	2.732	2.003	1.907 (1.860)	1.788
$d_{ad1}$	—	1.847 (1.800)	2.071	2.732	1.300	1.084 (1.050)	1.788
$d_{12}$	0.591	0.759	0.635	0.726	1.133	0.869	0.797
$d_{23}$	1.908	1.874	1.935	1.909	1.736	1.864	1.904

**Tabla 3.2:** Parámetros estructurales para la superficie limpia y las estructuras Al- $T_4$ , Al- $H_3$ , Al- $T_1$ , N- $T_4$ , N- $H_3$  y N- $T_1$ . Todas las distancias están medidas en Å. Los valores en paréntesis fueron reportados por Northrup y Di Felice [21].

Por otro lado, la energía de adsorción corresponde a la intensidad en la interacción adsorbato-superficie. Esta energía permite describir la estabilidad relativa del adsorbato en los distintos sitios de adsorción. Experimentalmente, la energía de adsorción ( $E_{ad}$ ) se ha medido con técnicas calorimétricas o de desorción térmica. teóricamente esta energía se calcula mediante la expresión:

$$E_{ad} = E_{tot}^{sup+ad} - E_{tot}^{sup} - E_{tot}^{ad}, \quad (3.5)$$

donde  $E_{tot}^{sup+ad}$  es la energía del sistema adsorbato-superficie en la configuración optimizada de la adsorción,  $E_{tot}^{sup}$  y  $E_{tot}^{ad}$  son las energías de la superficie limpia y del adsorbato en la geometría optimizada, respectivamente. Cuando el sistema superficie-adsorbato es más estable que los componentes por separado, el sistema tiene energía más negativa que la suma de energías de la superficie y el adsorbato por separados.

	Al- $T_4$	Al- $H_3$	Al- $T_1$	N- $T_4$	N- $H_3$	N- $T_1$
$E_{ad}$	-3.115	-2.329	-1.604	-5.088	-6.431	-2.534
$\Delta E_{ad}$	0.000	0.786	1.511	1.343	0.000	3.897

**Tabla 3.3:** Energía de adsorción ( $E_{ad}$ ) y energía de adsorción relativa ( $\Delta E_{ad}$ ) en eV, para la reconstrucciones Al- $T_4$ , Al- $H_3$ , Al- $T_1$ , N- $T_4$ , N- $H_3$  y N- $T_1$ .

En la tabla 3.3 se registran los valores de las energías de adsorción (en eV) obtenidos con la ecuación (3.5). Se observa que la adsorción más favorable energéticamente se presenta en el sitio  $H_3$  para el N, y en la posición  $T_4$  para el Al. La energía de adsorción menos negativa se da en el sitio  $T_1$  para ambos adsorbatos atómicos. En la línea inferior de la tabla 3.3 se presentan las diferencias en la energía de adsorción respecto a la configuración más estable para cada adsorbato.

### 3.2.2. Propiedades electrónicas de la superficie limpia (0001)AlN- $2 \times 2$ y sus reconstrucciones

Los resultados precedentes relacionados con la configuración de equilibrio de la superficie limpia (0001)AlN, y sus reconstrucciones más favorables energéticamente para un adsorbato atómico de Al o N, se emplean en la descripción de las propiedades electrónicas de estos sistemas.

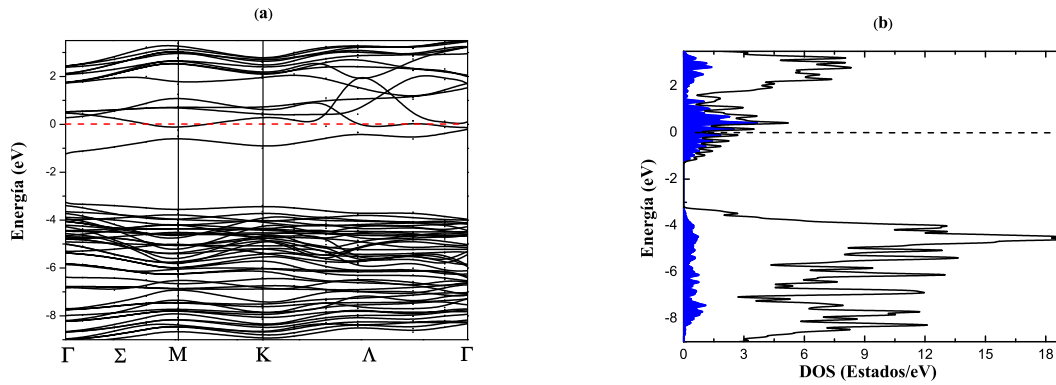


Figura 3.7: (a) Estructura de bandas energéticas, y (b) Densidad de estados total (línea negra) y parcial (área sombreada) para la superficie limpia (0001)AlN- $2 \times 2$ . El área sombreada representa la contribución de los átomos de Al de la capa superior de la superficie. El cero de la energía corresponde al nivel de Fermi.

En la Figura 3.7 se muestra (a) la estructura de bandas, y (b) la densidad de estados total (DOS) y parcial (pDOS) para la superficie limpia (0001)AlN- $2 \times 2$ . El área sombreada en la DOS muestra la contribución de los cuatro átomos de Al en la capa superior de la superficie (0001)AlN. En esta gráfica se observa la presencia de una banda ancha  $\sim 2.2$  eV dentro de la brecha de energía prohibida del volumen, esta banda tiene una dispersión considerable y su contribución surge de la superposición de las funciones de onda de los átomos de Al en la capa superior de la superficie. Los estados en esta banda están parcialmente ocupados, lo que determina el carácter metálico de la superficie limpia (0001)AlN. Estos estados provienen de los enlaces flotantes de los cuatro átomos de Al ubicados en la parte superior de la superficie, que se generaron al cortar el volumen de AlN a lo largo del plano basal {0001}. Los resultados mostrados en la figura 3.7 concuerdan con los reportes de Northrup

y Di Felice [21].

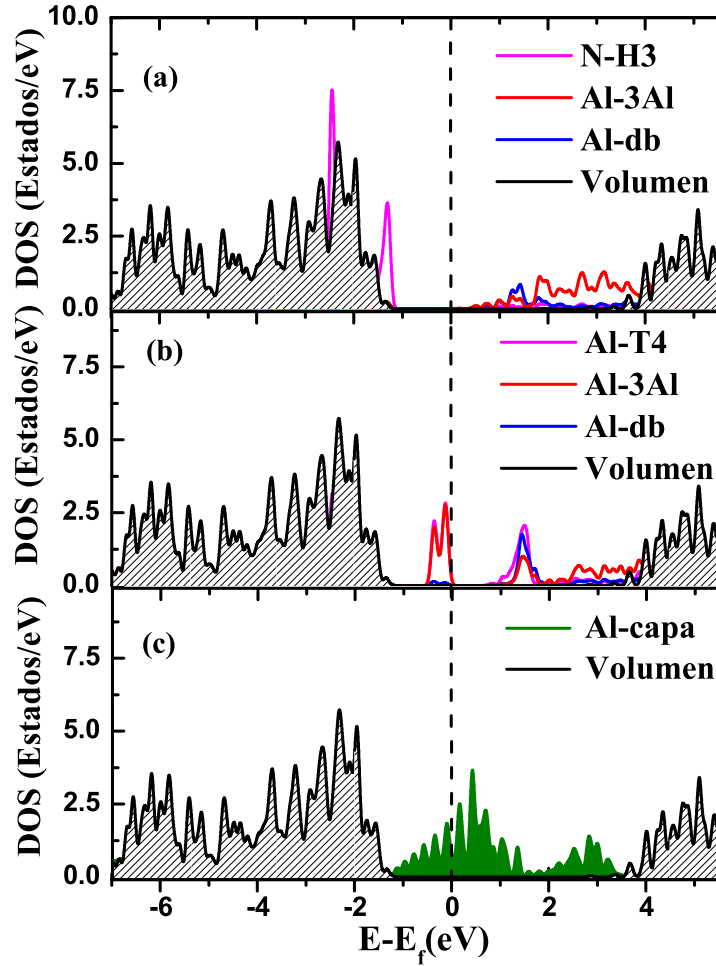


Figura 3.8: Densidad de estados (DOS) para la (a) reconstrucción N- $H_3$ , (b) reconstrucción Al- $T_4$ , y (c) la superficie limpia relajada (0001)AlN- $2 \times 2$ . Se indica la contribución del átomo N-ad en el sitio  $H_3$ , del átomo Al-ad en el sitio  $T_4$ , de los 3Al enlazantes con cada adsorbato, y del átomo de Al no participante del enlace químico (Al-db). El área sombreada es la proyección de los estados electrónicos del AlN en el volumen. La línea punteada indica el nivel de Fermi, que es llevado a 0 eV.

En la Figura 3.8, se muestra la densidad de estados en la geometría de equilibrio para las reconstrucciones más estables de la superficie (0001)AlN, es decir, las estructuras N- $H_3$  y Al- $T_4$ , y para la capa superior de átomos de aluminio superficiales. En la reconstrucción N- $H_3$ , aparecen tres estados localizados dentro de la brecha de energía prohibida, la cual tiene un ancho de  $\sim 4.1$  eV (ver Figura 3.8(a)). Los estados en el borde superior de la banda de valencia corresponden a orbitales ocupados provenientes del átomo N-ad en  $H_3$ . Los estados en el borde inferior de la banda de conducción son estados desocupados, y provienen principalmente de los átomos de aluminio enlazantes y del enlace flotante del átomo restante de Al que no enlaza con el adsorbato de N.

En la Figura 3.8(b) se presenta la densidad de estados para la reconstrucción Al- $T_4$ . En este

caso, la superficie satura los enlaces flotantes de algunos átomos de Al en la capa superior de la superficie, generando una reducción de estados dentro de la brecha de energía prohibida. Como consecuencia de este hecho, resulta una superficie semiconductora con brecha de energía de  $\sim 0.8$  eV y con un conjunto de tres tipos de estados superficiales dentro de la brecha prohibida. Los estados arriba del máximo de la banda de valencia están totalmente ocupados y localizados debido a los enlaces entre el adsorbato de Al en  $T_4$  y los tres átomos de Al superficiales, estos estados saturan los enlaces flotantes de la superficie limpia. Tres conjuntos de estados desocupados aparecen en la parte inferior de la banda de conducción, provenientes principalmente de los enlaces flotantes del átomo de Al en  $T_4$  y del átomo restante de Al (no enlaza con el adsorbato de Al en  $T_4$ ), y una menor contribución de los aluminios enlazantes. Por otro lado, el nivel de Fermi se ubica a 1.1 eV por encima del máximo de la banda de valencia. Este valor concuerda muy bien con el dato de 1.2 eV reportado por Northrup y Di Felice [21].

En la Figura 3.8(c) se presenta la densidad de estados total del AlN en el volumen, junto con densidad de estados total de la capa superior de los átomos de aluminio superficiales. Se observa que los estados provenientes de los enlaces flotantes de los átomos de aluminio superficiales ocupan toda la región de la brecha prohibida de energía, concediéndole un carácter metálico a la superficie limpia (0001)AlN.

## 4. ADSORCIÓN Y DIFUSIÓN DE VANADIO EN LA SUPERFICIE (0001)AlN

Debido a que se requiere desarrollar sistemas de metalización para sustratos de AlN, recientemente se le ha prestado mucha atención al desarrollo de heteroestructuras MT-N/AlN y MT/AlN (MT=Metal de transición) con contacto de baja resistencia, alta dureza y alta estabilidad térmica [58, 59, 60]. En particular, se han investigado diferentes esquemas de metalización para el AlN: TiN/Al [61], VN/AlN [62], V/AlN [63], Ti/AlN [64], Zr/AlN [64], son algunos ejemplos. Para formar contactos óhmicos con el AlN, se necesita un metal con una función trabajo muy pequeña (por ejemplo VN) [65]. En la referencia 63, los estudios se realizaron acerca la estructura química de la formación de contacto basado en V sobre n-AlN. Ellos investigaron la interacción entre capas de contacto metálico Au/V/Al/V y n-AlN sobre recocido utilizando una combinación de técnicas espectroscópicas y microscopía.

Los semiconductores magnéticos diluidos basados en AlN muestran potenciales aplicaciones en la fabricación de discos para almacenamiento masivo de información, memorias magnéticas y sensores magnéticos ultrasensibles. Sin embargo, para lograr una producción sostenible del desarrollo de este tipo de dispositivos es importante comprender y controlar las condiciones de crecimiento de sistemas basados en AlN dopados con metales de transición. En particular, la energía de adsorción y la barrera de difusión para adsorbato atómico sobre la superficie de (0001)AlN son parámetros primordiales para controlar la tasa de crecimiento, la calidad del material y la morfología de la superficie [24]. Esto es relevante teniendo en cuenta que los dopantes de MT-3d pueden generar cambios significativos en la morfología y en la tasa de crecimiento del compuesto. Adicionalmente, los semiconductores magnéticos diluidos basados en AlN han atraído un interés significativo debido a que muestran un comportamiento ferromagnético cuando se dopan no sólo con algunos átomos de metales de transición, si no con otros dopantes alternativos [66, 67]. A pesar de los avances en la calidad del crecimiento de materiales, falta profundizar en la comprensión adecuada de los mecanismos de crecimiento de los sistemas AlN:V. Por la anterior razón, en el presente capítulo se analizan los fenómenos de adsorción y difusión de un átomo de vanadio (V) sobre la superficie (0001)AlN.

#### 4.1. Adsorción de un átomo de vanadio en la superficie (0001)AlN

Para estudiar el proceso de adsorción de un átomo de vanadio sobre la superficie (0001)AlN se consideraron diferentes sitios de adsorción con el fin de identificar en cual de ellos se presenta la energía de adsorción más negativa, y por lo tanto más favorable para la adsorción de vanadio. En la superficie limpia (0001)AlN- $2 \times 2$  existen tres puntos de alta simetría, como se indica en la figura 3.6(a). Un átomo de vanadio se localiza en uno de estos sitios:  $T_1$ ,  $H_3$  y  $T_4$ , y se dejan relajar las posiciones atómicas hasta obtener una nueva configuración con energía mínima. El átomo de vanadio prefiere el sitio  $T_4$  en vez del sitio  $H_3$  por una energía de  $0.175 \text{ eV/celda}$ . Esta diferencia de energía entre los sitios  $T_4$  y  $H_3$  se atribuye a la interacción electrostática entre el átomo V-ad sobre el sitio  $T_4$  y el átomo de nitrógeno superficial directamente debajo. Cuando el átomo de vanadio se localiza en el sitio  $T_1$ , se obtiene una energía de  $1.048 \text{ eV/celda}$  más alta que la obtenida en la posición  $T_4$ , indicando que la adsorción de vanadio en el sitio  $T_1$  es energéticamente desfavorable.

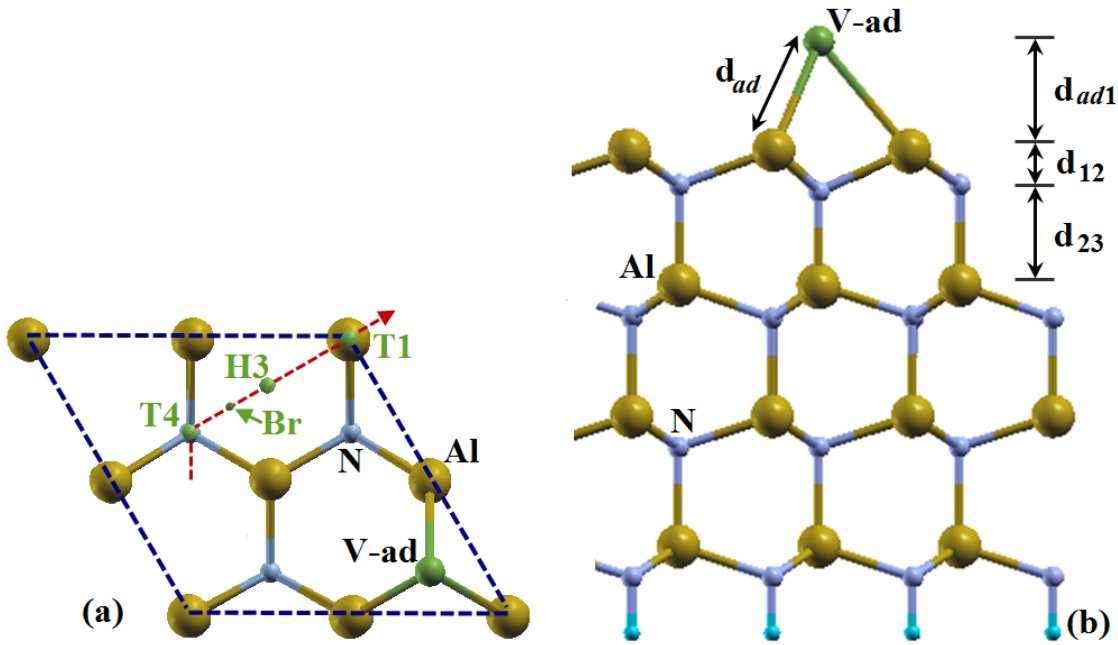


Figura 4.1: (a) Vista superior de la estructura atómica para la última bicapa de la superficie (0001)AlN- $2 \times 2$ , mostrando la adsorción de un átomo V-ad en el sitio  $T_4$  sobre la superficie (0001)AlN- $2 \times 2$ . La línea a trazos indica el camino para la difusión del átomo V-ad. (b) Vista lateral de la superficie (0001)AlN con un átomo V-ad en el sitio  $T_4$ .  $d_{ad}$  es la longitud de enlace entre el adsorbato y los átomos de Al más cercanos en la primera capa superficial.  $d_{12}$  y  $d_{23}$  son las distancias entre la primera y segunda, y segunda y tercera capa superficial, respectivamente.

Un comportamiento similar se observó en la adsorción de vanadio sobre la superficie (0001)GaN [68], pero con diferencias de energía más grandes: La reconstrucción V-ad en  $T_4$  es más baja en energía ( $0.280 \text{ eV/celda}$ ) que la estructura V-ad en  $H_3$ , y el sitio de adsorción  $T_1$  es menos favorable por una energía de  $1.610 \text{ eV/celda}$  más alta que la de la posición  $T_4$ . Esos resultados implican una barrera de difusión más grande sobre la superficie

GaN(0001) para un átomo de V-ad, y una mayor estabilidad en el sitio de adsorción  $T_4$ .

En la figura 4.1(a), se muestra una vista superior de la bicapa superficial de AlN con el átomo V-ad en el sitio  $T_4$  después de la relajación. Los parámetros geométricos para la adsorción de vanadio sobre la superficie (0001)AlN, después de la relajación estructural, se especifican en la figura 4.1(b). Las longitudes de enlace Al-V ( $d_{ad}$ ) se obtienen del promedio de las distancias entre el átomo V-ad y los átomos enlazantes de aluminio. En la tabla 4.1 se presentan las energías de adsorción ( $E_{ads}$ ), longitudes de enlace  $d_{ad}$ , distancia promedio Al-N en la primera bicapa ( $d_{12}$ ), separación promedio entre la primera y segunda bicapa ( $d_{23}$ ), y la separación vertical entre dos planos de Al (planos de N) en la primera bicapa  $\Delta Z_{Al}(\Delta Z_N)$ .

	$d_{ad}(\text{\AA})$	$d_{ad1}(\text{\AA})$	$d_{12}(\text{\AA})$	$d_{23}(\text{\AA})$	$E_{ads}(\text{eV})$	$\Delta Z_{Al}(\text{\AA})$	$\Delta Z_N(\text{\AA})$
Ideal			0.591	1.908			
Exp.			0.588 <sup>1</sup>	1.902 <sup>1</sup>			
Relajada			0.650	1.910			
V- $T_4$	2.725	2.093	0.730	1.881	-3.445	0.240	0.127
V- $H_3$	2.769	2.136	0.711	1.909	-3.270	0.440	0.134
V- $T_1$	2.543	2.543	0.594	1.920	-2.397	0.033	0.112

<sup>1</sup>Referencia [45].

**Tabla 4.1:** Parámetros estructurales calculados  $d_{ad1}$ ,  $d_{12}$ ,  $d_{23}$ ,  $\Delta Z_{Al}$ ,  $\Delta Z_N$ , longitud de enlace Al-V ( $d_{ad}$ ) y energía de adsorción ( $E_{ads}$ ) en cada sitio considerado después de la adsorción de un átomo V-ad.

Los enlaces sueltos de tres de los cuatro átomos de aluminio superficiales por celda unidad son saturados por el átomo V-ad. Por efecto del enlace entre el átomo V-ad y tres átomos de aluminio superficiales, la adsorción de un átomo V-ad en el sitio  $T_4$  genera una relajación en las coordenadas laterales de los tres aluminios enlazantes, ellos se mueven hacia el sitio  $T_4 \sim 0.03 \text{ \AA}$  con respecto a los valores ideales. En la reconstrucción V- $T_4$ , el átomo V-ad se ubica verticalmente arriba del plano definido por los tres átomos de aluminio enlazantes a una altura de 2.093  $\text{\AA}$  y muestra una longitud de enlace Al-V de 2.725  $\text{\AA}$ . La adsorción de un átomo de vanadio en la posición  $T_4$  de la superficie (0001)AlN induce una ligera relación hacia arriba de la capa de átomos de aluminio enlazados con el átomo V-ad, por 0.041  $\text{\AA}$  con respecto a la posición ideal. El cuarto átomo de aluminio que no participa en el enlace químico con el adsorbato se mueve hacia abajo 0.199  $\text{\AA}$  con respecto a la posición ideal. Así que la separación vertical entre los dos planos de aluminio es  $\Delta Z_{Al} = 0.240 \text{ \AA}$ . La segunda capa atómica (nitrógeno) se separa en dos planos atómicos debido a la interacción electrostática entre el átomo V-ad y el átomo de nitrógeno directamente debajo. Un plano contiene tres átomos de nitrógeno, mientras que el nitrógeno restante directamente debajo del sitio  $T_4$  pertenece al otro plano. El primer plano se mueve hacia arriba una distancia 0.025  $\text{\AA}$  con respecto a la posición ideal, mientras que el segundo plano



relaja hacia abajo una distancia 0.102 Å. De manera que la separación vertical entre los dos planos de nitrógeno relajados es  $\Delta Z_N = 0.127$  Å. La distancia promedio Al-N en la primera bicapa es  $d_{12} = 0.730$  Å, indicando un incremento de 0.139 Å con respecto al valor en el volumen (0.591 Å) y un incremento más pequeño de 0.080 Å con relación al valor del slab relajado (0.650 Å). La separación promedio obtenida entre la primera y segunda bicapa es  $d_{23} = 1.881$  Å, indicando una pequeña reducción de 0.027 Å con respecto al valor en el volumen (1.908 Å) y un incremento similar de 0.029 Å con relación al valor del slab relajado (1.910 Å). La relajación de la otra bicapa libre Al-N no es significativa. En las otras reconstrucciones (V- $H_3$  y V- $T_1$ ), la relajación estructural y energética es cualitativamente similar a la de la estructura V- $T_4$ . Las energías de adsorción calculadas (ver Tabla 4.1), confirman que la adsorción de un átomo de vanadio en el sitio  $T_4$  es más favorable que la adsorción de vanadio en el sitio  $H_3$  o  $T_1$ . Se observó un comportamiento similar cuando se adsorbe un átomo de aluminio sobre la superficie (0001)AlN [21], y cuando se adsorbe un átomo de vanadio sobre la superficie (0001)GaN [68]. En el último estudio se reportó una longitud de enlace Ga-V de 2.490 Å para un átomo de V-ad sobre la superficie (0001)GaN en el sitio  $T_4$  [68], que es más pequeña que la longitud de enlace Al-V (2.725 Å) para un átomo de V-ad sobre la superficie (0001)AlN en el sitio  $T_4$ . El valor de la energía de adsorción para la reconstrucción V- $T_4$  sobre la superficie (0001)GaN (-3.710 eV) [68] es relativamente más baja que nuestro valor calculado para la misma estructura sobre la superficie (0001)AlN (-3.445 eV). Esos resultados indican que la adsorción de vanadio sobre la superficie (0001)GaN es más estable que la adsorción de vanadio sobre la superficie (0001)AlN.

## 4.2. Difusión de un átomo de vanadio en la superficie (0001)AlN

Para analizar la difusión de un átomo de vanadio sobre la superficie (0001)AlN se fijaron las posiciones laterales del átomo V-ad en una posición específica  $R_{\parallel}^{ad}$  sobre la superficie. Con esto se restringe el movimiento lateral del átomo V-ad durante el proceso de relajación, permitiéndole libertad de movimiento en la dirección  $Z$ . Una vez terminada la optimización geométrica, se construye una nueva estructura (el átomo de V-ad en otra posición  $R_{\parallel}^{ad}$ ) y nuevamente se realiza la relajación. Este proceso proporciona un conjunto de valores para la energía total en las posiciones consideradas  $R_{\parallel}^{ad}$ . Este enfoque permite analizar la movilidad del átomo V-ad a lo largo de cierto caminos sobre la superficie (0001)AlN. A partir de las energías totales de las estructuras analizadas se puede determinar la magnitud de la barrera de potencial que debe superar el átomo V-ad para que se produzca la difusión superficial.

Técnicamente, la energía superficial total se calculó fijando lateralmente el átomo V-ad en diferentes posiciones entre  $T_4$  y  $T_1$  pasando por  $H_3$  y permitiéndole relajar en la dirección  $Z$ . El camino escogido para determinar el perfil de energía total se indica con la línea

roja a trazos en la Figura 4.1(a). La figura 4.2 muestra un perfil de la energía potencial superficial para la difusión del átomo V-ad sobre la superficie (0001)AlN a lo largo del camino mostrado en la figura 4.1(a).

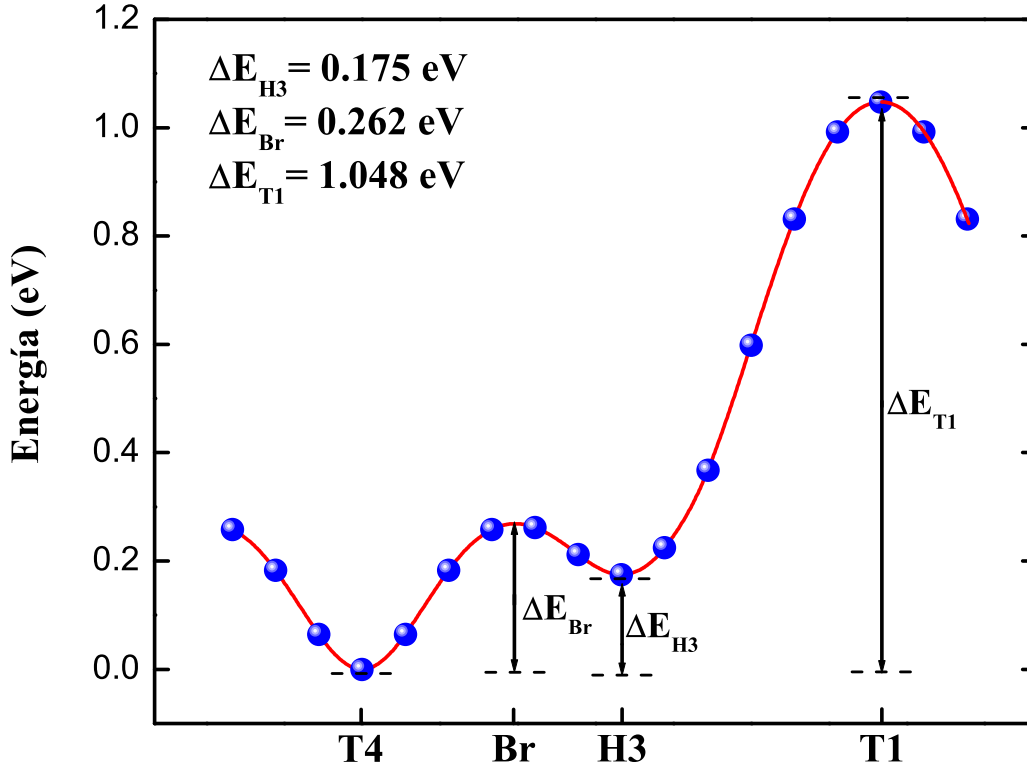


Figura 4.2: Perfil de energía total (en eV) para la adsorción del átomo V-ad en la superficie (0001)AlN- $2 \times 2$ . La energía cero corresponde al sitio de adsorción energéticamente más bajo (V-ad en el sitio  $T_4$ ).

Los mínimos locales de la Figura 4.2, generalmente proporcionan un estable o eventualmente meta-estable sitio de adsorción para el átomo V-ad. Los cálculos demuestran que el átomo V-ad evita la posición  $T_1$  y prefiere adsorber en los sitios  $T_4$  y  $H_3$ . De éstos el sitio más favorable energéticamente para la adsorción de vanadio sobre la superficie (0001)AlN es la posición  $T_4$ . Esta posición se muestra en la Figura 4.2 como un mínimo en la superficie de energía potencial. El sitio de adsorción  $T_4$  es más estable energéticamente que el sitio  $H_3$  por una diferencia de energía de 0.175 eV. Mientras que el sitio  $T_1$  es desfavorable energéticamente para la adsorción de vanadio, y la diferencia de energía con respecto al sitio de mayor estabilidad ( $T_4$ ) es de 1.048 eV. El sitio más alto energéticamente entre  $T_4$  y  $H_3$  es la posición bridge (Br) y corresponde a un punto estacionario en el perfil de energía potencial superficial. Esta posición muestra dos direcciones en las que la energía disminuye, una hacia el sitio  $T_4$  y otra hacia el sitio  $H_3$ . Para que se presente la migración de un átomo de vanadio de  $T_4$  a  $H_3$ , es necesario que el átomo adquiera la energía necesaria para superar la barrera de potencial que le impide migrar. La barrera calculada para la migración de  $T_4$  hacia  $H_3$  es del orden de 0.262 eV y para el recorrido inverso el átomo V-ad debe superar una barrera de difusión de 0.087 eV. La barrera de potencial se debe principalmente a la

atracción y afinidad que enlaza el átomo V-ad con tres átomos superficiales de aluminio, en las estructuras V- $T_4$  y V- $H_3$ . Por tanto, las pequeñas barreras de energías obtenidas son un indicativo de un enlace débil entre el átomo V-ad y los átomos enlazantes de aluminio en la superficie (0001)AlN. La barrera de energía para la migración de  $T_4$  hacia  $H_3$  es más pequeña que la obtenida para los adsorbatos de Al (1.170 eV), Ga (0.990 eV) y N (0.620 eV) sobre la superficie (0001)AlN [69] y también más pequeña que la del átomo V-ad (0.460 eV) sobre la superficie (0001)GaN [68]. Por lo tanto, la difusión de átomos de V-ad sobre la superficie (0001)AlN sería mucho más rápida que la de los adsorbatos Al, Ga, y N, lo que es un indicativo de la alta actividad para la adsorción de vanadio sobre la superficie (0001)AlN.

### 4.3. Propiedades electrónicas

En la Figura 4.3(a), se muestra la densidad de estados total (DOS) para la superficie limpia relajada (0001)AlN- $2 \times 2$  (línea negra), junto con la contribución de la capa superficial de aluminio (región sombreada de azul). Los valores positivos y negativos en la DOS corresponden a las contribuciones mayoritarias y minoritarias de espín, respectivamente. La superficie limpia terminada en aluminio presenta un enlace suelto por cada átomo de Al superficial. Se observa que la capa superficial limpia (0001)AlN- $2 \times 2$  muestra un comportamiento metálico, debido a la ocupación parcial de la banda de enlace sueltos de Al superficiales, desapareciendo la brecha prohibida de energía existente en el volumen del AlN. El carácter metálico de la superficie limpia se debe principalmente a los estados  $s$  y  $p$  del aluminio. Las contribuciones de ambas orientaciones de espín son idénticas en magnitud y forma, en el rango de energía considerado, por lo que no se evidencia un comportamiento magnético.

En la Figura 4.3(b) y (c), respectivamente, se muestra la densidad de estados total (DOS) para las reconstrucciones V- $T_4$  y V- $H_3$ , junto con la contribución de los estados del átomo V-ad (región sombreada en rojo) y de los átomos superficiales de aluminio (región sombreada en azul). En este proceso, la adsorción de vanadio busca saturar los enlaces flotantes presentes en la superficie limpia reduciendo la densidad de estados dentro de la brecha de energía prohibida. En la reconstrucción V- $T_4$ , la adsorción de vanadio satura algunos enlaces flotantes de la superficie limpia, haciendo que el sistema aun manifieste comportamiento metálico en ambas componentes de espín (ver Figura 4.3(b)). Los estados de espín mayoritario surgen principalmente de los orbitales del átomo V-ad, mientras que los estados de espín minoritario están ocupados por los enlaces flotantes de los átomos de Al en la capa superior, con una menor contribución de orbitales minoritarios del átomo V-ad alrededor del nivel de Fermi. En la Figura 4.3(c), se observa un comportamiento similar para la reconstrucción V- $H_3$ . Sin embargo, se observa una localización deferente de los estados del átomo V-ad en ambas orientaciones de espín debajo del nivel de Fermi, lo

que genera un comportamiento magnético y electrónico distinto. Con respecto a los estados del átomo V-ad, se observa que su contribución a la componente de espín mayoritaria ocupada es mucho mayor que su contribución al espín minoritario. La adsorción local de vanadio da lugar a una estructura electrónica superficial bastante diferente.

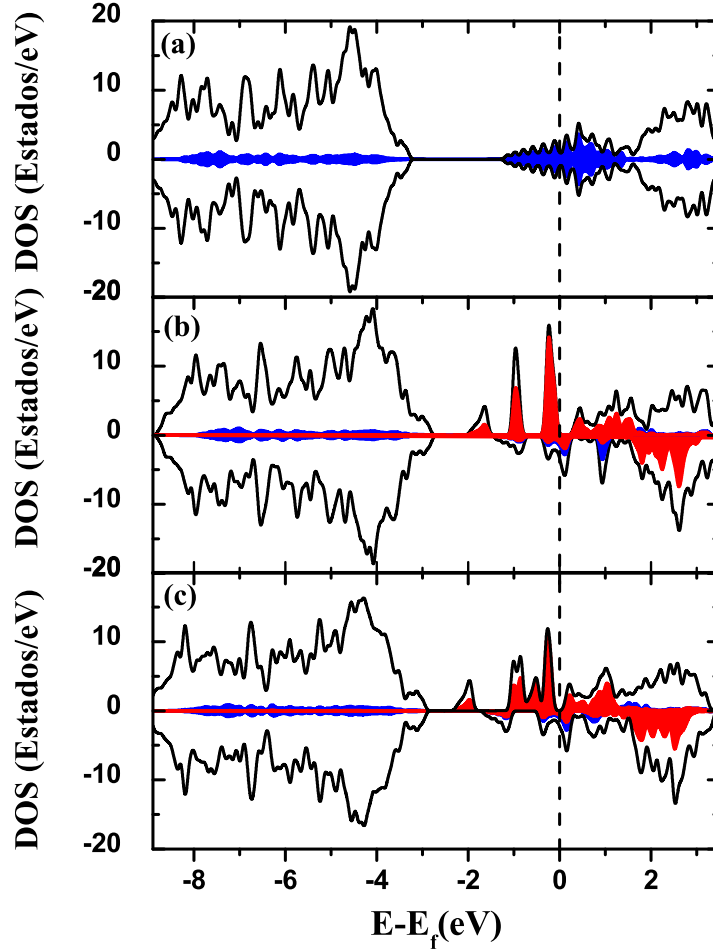


Figura 4.3: Densidad de estados (DOS) para la (a) superficie limpia relajada (0001)AlN- $2 \times 2$ , (b) reconstrucción V- $T_4$ , y (c) reconstrucción V- $H_3$ . Las líneas negras corresponden a la densidad de estado total. Las áreas sombreadas de azul y rojo indican las contribuciones de los átomos superficiales de aluminio y del átomo V-ad, respectivamente. La línea punteada indica el nivel de Fermi, que es llevado a 0 eV. Los valores positivos (negativos) corresponden a las componentes de espín mayoritario (minoritario).

Por otro lado, en las reconstrucciones V- $T_4$  y V- $H_3$  el átomo V-ad enlaza con los tres átomos de aluminio superficiales más cercanos, saturando los enlaces flotantes. En estas reconstrucciones V- $T_4$  y V- $H_3$ , se obtuvo un momento magnético de espín por celda de  $3.680\mu_B$  y  $3.910\mu_B$ , respectivamente. Este valor es una consecuencia de la alta densidad de espín mayoritario localizada en el átomo V-ad. Este hecho se puede observar en la Figura 4.4 ( Figura 4.5) donde se muestra la diferencia de densidad de carga electrónica ( $\Delta n(\mathbf{r})$ ) entre las componentes de espín mayoritaria y minoritaria, para la reconstrucción V- $T_4$  (reconstrucción V- $H_3$ ).

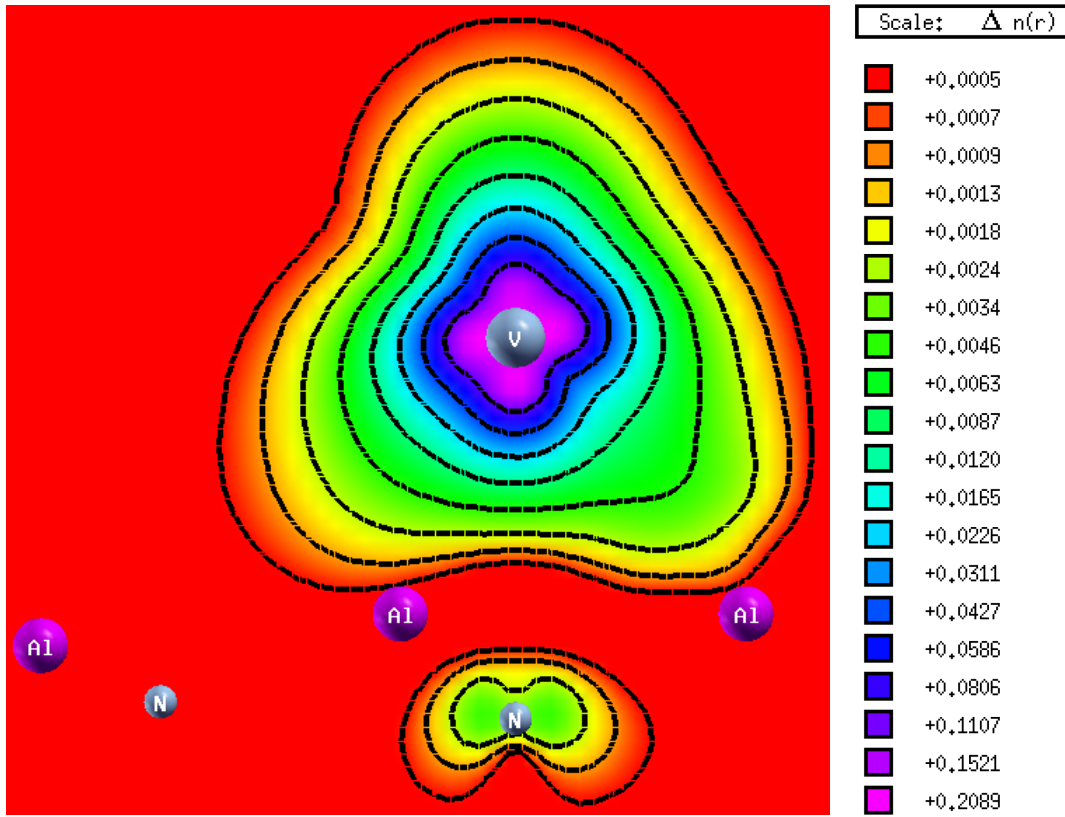


Figura 4.4: Diferencia de densidad de carga electrónica  $\Delta n(\mathbf{r})$  entre las componentes de espín mayoritaria y minoritaria, para la reconstrucción V- $T_4$ . El dibujo se realizó a lo largo del plano de enlace Al-V. Las áreas de acumulación y reducción de electrones con espín mayoritario se presentan con didtintos colores según el espectro de la derecha. Los contornos se grafican en una escala desde +0.0005 hasta +0.2089  $e/a_0^3$ .

En la Figura 4.4 se observa una alta densidad de carga de espín mayoritario concentrada en el átomo V-ad. De los contornos de densidad de carga se infiere que el momento magnético total proviene principalmente de los estados de espín mayoritario del átomo de vanadio. En la reconstrucción V- $T_4$  se presenta una pequeña inducción en la magnetización de los átomos superficiales de aluminio, generada por la adsorción de vanadio. Los resultados muestran que la adsorción de vanadio induce una perturbación de las propiedades electrónicas de la superficie, con mayor intensidad en la capa superior. La adsorción de vanadio da lugar a una estructura electrónica superficial muy distinta a la de la superficie limpia. En cuanto a los estados del átomo V-ad, se observa que la contribución a los estados ocupados por parte de la componente mayoritaria de espín es mucho más grande que la contribución de espín minoritario. Durante la adsorción de vanadio, se produce una transferencia de carga desde el átomo V-ad hacia los átomos superficiales de aluminio. Además, se aprecia una pequeña magnetización del átomo de nitrógeno directamente debajo del átomo V-ad, mostrando la interacción entre éstos átomos en la reconstrucción V- $T_4$ .

Para la adsorción de vanadio en el sitio  $H_3$  (Figura 4.5), se presenta un comportamiento similar al observado en la reconstrucción V- $T_4$ , lo que justifica la pequeña diferencia en las

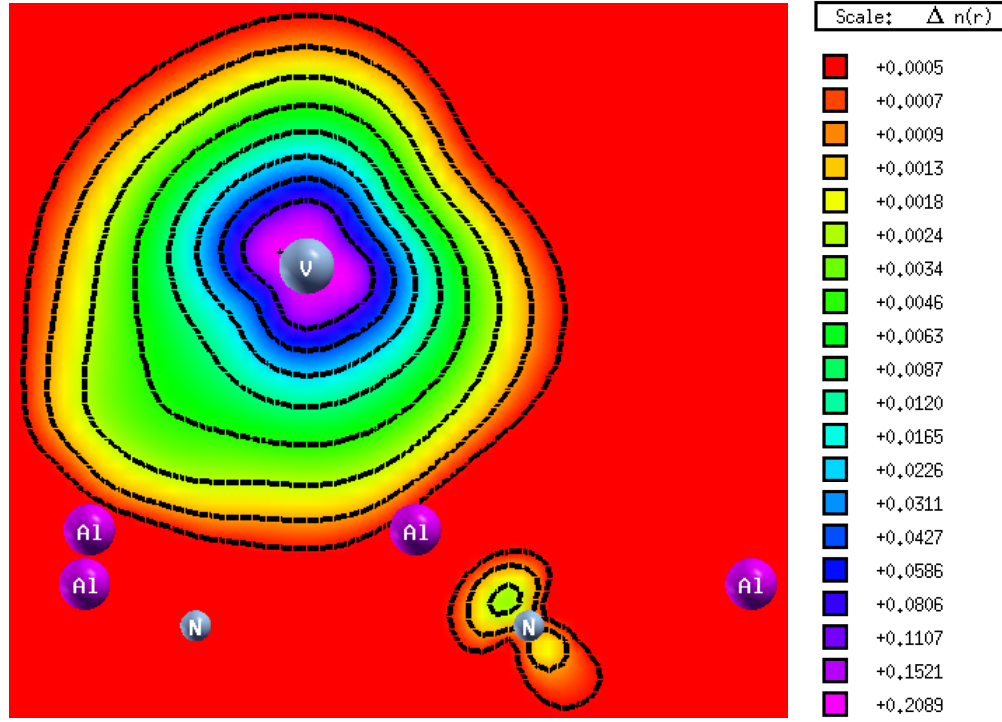


Figura 4.5: Diferencia de densidad de carga electrónica  $\Delta n(\mathbf{r})$  entre las componentes de espín mayoritaria y minoritaria, para la reconstrucción V- $H_3$ . El dibujo se realizó a lo largo del plano de enlace Al-V. Las áreas de acumulación y reducción de electrones con espín mayoritario se presentan con distintos colores según el espectro de la derecha. Los contornos se grafican en una escala desde +0.0005 hasta +0.2089  $e/a_o^3$ .

energías de adsorción para las dos reconstrucciones. También se presenta una significativa densidad de carga de espín mayoritario en el átomo V-ad. Este resultado indica que el momento magnético total se debe a los estados de espín mayoritario del átomo de vanadio en el sitio  $H_3$ . El hecho que el valor del momento magnético en la estructura V- $T_4$  es menor que V- $H_3$  indica que en esta última reconstrucción se presenta una menor inducción en la magnetización de los átomos superficiales de aluminio que la observada en V- $T_4$ . Se observa que la contribución a los estados ocupados por parte de la componente mayoritaria de espín es mayor que el aporte de espín minoritario. En la reconstrucción V- $H_3$  se produce una menor transferencia de carga desde el átomo V-ad hacia los átomos superficiales de aluminio, con respecto a la presentada en la estructura V- $T_4$ . También se presenta una pequeña magnetización del átomo de nitrógeno cercano en la capa debajo del átomo V-ad, pero menor que observada en la reconstrucción V- $T_4$ . Estas observaciones justifican la estabilidad ligeramente mayor observada en la reconstrucción V- $T_4$  con respecto a la estructura V- $H_3$ .

## 5. ADSORCIÓN Y DIFUSIÓN DE ZIRCONIO EN LA SUPERFICIE (0001)AlN

Continuando con los sistemas de metalización para sustratos de AlN, existen pocos reportes sobre el sistema ZrAlN, que ha evidenciado una buena cohesión en su interface [64]. También se ha reportado, experimentalmente, el crecimiento de multicapas de ZrN/ZrAlN y películas ZrAlN mediante evaporación reactiva tipo arc sobre sustratos WC-Co [70]. Observaron la formación de dominios ricos en ZrN y ricos AlN durante el recocido. En la multicapa ZrN/ZrAlN, un esfuerzo adicional de las subcapas ZrAlN, aumentó la dureza de la película. A pesar de los avances en la calidad del crecimiento de materiales, falta profundizar en la comprensión adecuada de los mecanismos de crecimiento de los sistemas ZrAlN. En particular, la energía de adsorción y la barrera de difusión para adsorbatos atómicos sobre la superficie de (0001)AlN son parámetros fundamentales para controlar la tasa de crecimiento, la calidad del material y la morfología de la superficie [24]. Esto es relevante teniendo en cuenta que los metales de transición dopantes pueden generar cambios significativos en la morfología y en la tasa de crecimiento del compuesto. Por la anterior razón, en el presente capítulo se analizan los fenómenos de adsorción y difusión de un átomo de zirconio (Zr) sobre la superficie (0001)AlN.

### 5.1. Adsorción de un átomo de zirconio en la superficie (0001)AlN

Para estudiar el proceso de adsorción de un átomo de zirconio sobre la superficie (0001)AlN se analizaron varias posiciones para ubicar el átomo de Zr-ad sobre la superficie, con el fin de identificar la que presenta la energía de adsorción más negativa, y por lo tanto más favorable para la adsorción de zirconio. En este caso se escogieron tres posiciones de alta simetría en la superficie limpia (0001)AlN- $2 \times 2$ , tal como se indica en la figura 3.6(a). Un átomo de zirconio se localiza por separado en  $T_1$ ,  $H_3$  o  $T_4$ , y se dejan relajar las posiciones atómicas hasta obtener una nueva configuración con energía mínima. Los resultados muestran que el átomo de zirconio prefiere el sitio  $T_4$  en vez de la posición de  $H_3$  por una diferencia de energía de  $0.366 \text{ eV/celda}$ . Esta diferencia de energía entre los sitios  $T_4$  y  $H_3$  se atribuye a una mayor interacción electrostática entre el átomo Zr-ad sobre el sitio  $T_4$  y el átomo de nitrógeno superficial directamente debajo. Cuando el átomo de zirconio se localiza en el sitio  $T_1$ , se obtiene una energía de  $1.501 \text{ eV/celda}$  más alta que la obtenida

en la posición  $T_4$ , indicando que la adsorción de zirconio en el sitio  $T_1$  es energéticamente desfavorable.

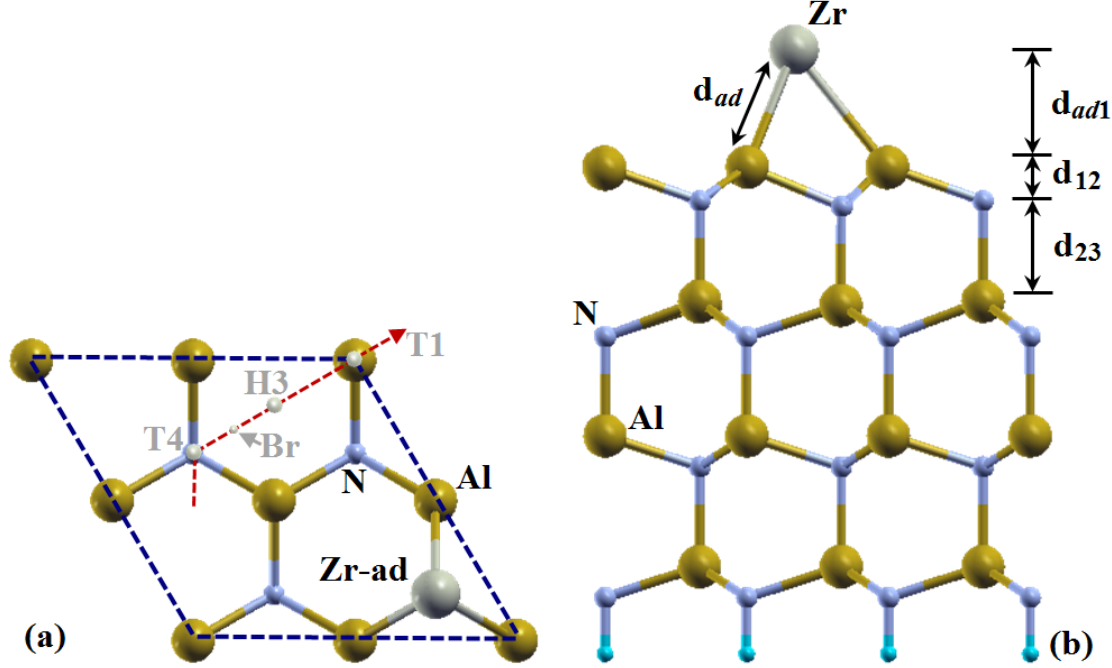


Figura 5.1: (a) Vista superior de la estructura atómica para la última bicapa de la superficie (0001)AlN- $2 \times 2$ , mostrando la adsorción de átomo Zr-ad en el sitio  $T_4$  sobre la superficie (0001)AlN- $2 \times 2$ . La línea a trazos indica el camino para la difusión del átomo Zr-ad. (b) Vista lateral de la superficie (0001)AlN con un átomo Zr-ad en el sitio  $T_4$ .  $d_{ad}$  es la longitud de enlace entre el átomo Zr-ad y los átomos de Al más cercanos en la primera capa superficial.  $d_{12}$  y  $d_{23}$  son las distancias entre la primera y segunda, y segunda y tercera capa superficial, respectivamente.

Un comportamiento similar se observó en la adsorción de vanadio sobre esta misma superficie, como se describió en la sección 4.1 del capítulo anterior. Sin embargo, en la adsorción de vanadio resultaron diferencias de energía más pequeñas: La reconstrucción V-ad en  $T_4$  es más baja en energía ( $0.175 \text{ eV/celda}$ ) que la estructura V-ad en  $H_3$ , y el sitio de adsorción  $T_1$  es menos favorable por una energía de  $1.048 \text{ eV/celda}$  más alta que la de la posición  $T_4$ . Esos resultados implican una barrera de difusión más alta sobre la superficie AlN(0001) para un átomo de Zr-ad, y consecuentemente una mayor estabilidad en el sitio de adsorción  $T_4$ .

En la figura 5.1(a), se muestra una vista superior de la bicapa superficial de AlN con el átomo Zr-ad en la posición  $T_4$  después de la relajación. En la figura 5.1(b), se indican los parámetros geométricos para la adsorción de zirconio sobre la superficie (0001)AlN, obtenidos después de la relajación estructural. Las longitudes de enlace Al-Zr ( $d_{ad}$ ) se obtienen del promedio de las distancias entre el átomo Zr-ad y los átomos enlazantes de aluminio. En la tabla 5.1 se presentan las energías de adsorción ( $E_{ads}$ ), longitudes de enlace  $d_{ad}$ , distancia promedio Al-N en la primera bicapa ( $d_{12}$ ), separación promedio entre la primera y segunda bicapa ( $d_{23}$ ), y la separación vertical entre dos planos de Al (planos



de N) en la primera bicapa  $\Delta Z_{Al}(\Delta Z_N)$ .

	$d_{ad}(\text{\AA})$	$d_{ad1}(\text{\AA})$	$d_{12}(\text{\AA})$	$d_{23}(\text{\AA})$	$E_{ads}(\text{eV})$	$\Delta Z_{Al}(\text{\AA})$	$\Delta Z_N(\text{\AA})$
Limpia			0.650	1.910			
Zr- $T_4$	2.796	2.153	0.679	1.885	-4.767	0.115	0.048
Zr- $H_3$	2.863	2.241	0.697	1.905	-4.401	0.342	0.106
Zr- $T_1$	2.669	2.669	0.552	1.905	-3.266	0.102	0.069

Tabla 5.1: Parámetros estructurales calculados  $d_{ad1}$ ,  $d_{12}$ ,  $d_{23}$ ,  $\Delta Z_{Al}$ ,  $\Delta Z_N$ , longitud de enlace Al-V ( $d_{ad}$ ) y energía de adsorción ( $E_{ads}$ ) en cada sitio considerado después de la adsorción de un átomo Zr-ad.

Los enlaces flotantes de tres de los cuatro átomos de aluminio superficiales por celda unidad son saturados por el átomo Zr-ad. Por efecto del enlace entre el átomo Zr-ad y tres átomos de aluminio superficiales, la adsorción de un átomo Zr-ad en la posición  $T_4$  genera una relajación insignificante en las coordenadas laterales de los tres aluminios enlazantes. En la reconstrucción Zr- $T_4$ , el átomo Zr-ad se ubica verticalmente arriba del plano definido por los tres átomos de aluminio enlazantes a una altura de 2.153 Å y muestra una longitud de enlace Al-Zr de 2.796 Å. La adsorción de un átomo de zirconio en la posición  $T_4$  de la superficie (0001)AlN induce una ligera relación hacia arriba de la capa de átomos de aluminio enlazados con el átomo Zr-ad, por 0.006 Å con respecto a la posición ideal. El cuarto átomo de aluminio que no participa en el enlace químico con el adsorbato se mueve hacia abajo 0.109 Å con respecto a la posición ideal. Así que la separación vertical entre los dos planos de aluminio es  $\Delta Z_{Al} = 0.115$  Å. La segunda capa atómica (nitrógeno) se separa en dos planos atómicos debido a la interacción electrostática entre el átomo Zr-ad y el átomo de nitrógeno directamente debajo. Un plano contiene tres átomos de nitrógeno, mientras que el nitrógeno restante directamente debajo del sitio  $T_4$  pertenece al otro plano. El primer plano no relaja significativamente su posición vertical, mientras que el segundo plano se mueve hacia abajo una distancia 0.048 Å. De manera que la separación vertical entre los dos planos de nitrógeno relajados es  $\Delta Z_N = 0.048$  Å. La distancia promedio Al-N en la primera bicapa es  $d_{12} = 0.679$  Å, indicando un incremento de 0.088 Å con respecto al valor en el volumen (0.591 Å) y un incremento más pequeño de 0.029 Å con relación al valor del slab relajado (0.650 Å). La separación promedio obtenida entre la primera y segunda bicapa es  $d_{23} = 1.885$  Å, indicando una pequeña reducción de 0.023 Å con respecto a al valor en el volumen (1.908 Å) y un incremento similar de 0.025 Å con relación al valor del slab relajado (1.910 Å). La relajación de la otra bicapa libre Al-N no es significativa. En las otras reconstrucciones (Zr- $H_3$  y Zr- $T_1$ ), la relajación estructural y energética es cualitativamente similar a la de la estructura Zr- $T_4$ . Las energías de adsorción calculadas (ver Tabla 5.1), confirman que la adsorción de un átomo de zirconio en el sitio  $T_4$  es más favorable que la adsorción de zirconio en el sitio  $H_3$  o  $T_1$ . Se observó un comportamiento similar cuando se adsorbe un átomo de aluminio sobre la superficie (0001)AlN [21], y

cuando se adsorbe un átomo de vanadio sobre la superficie (0001)AlN (ver sección 4.1). En el último estudio se obtuvo una longitud de enlace Al-V de 2.725 Å para un átomo de V-ad sobre la superficie (0001)AlN en el sitio  $T_4$ , que es más pequeña que la longitud de enlace Al-Zr (2.796 Å) para un átomo de Zr-ad sobre la superficie (0001)AlN en el sitio  $T_4$ . El valor de la energía de adsorción para la reconstrucción V- $T_4$  sobre la superficie (0001)AlN (-3.445 eV) es relativamente más alta que el valor calculado para la estructura Zr- $T_4$  sobre la superficie (0001)AlN (-4.767 eV). Esos resultados indican que la adsorción de zirconio sobre la superficie (0001)AlN es más estable que la adsorción de vanadio sobre la misma superficie.

## 5.2. Difusión de un átomo de zirconio en la superficie (0001)AlN

Para estudiar la difusión de un átomo de zirconio sobre la superficie (0001)AlN se fijaron las posiciones laterales del átomo Zr-ad en una posición particular  $R_{||}^{ad}$  sobre la superficie. Con esto se restringe el movimiento lateral del átomo Zr-ad durante el proceso de relajación, permitiéndole libertad de movimiento en la dirección  $Z$ . Una vez terminada la optimización geométrica, se construye una nueva estructura (el átomo de Zr-ad en otra posición  $R_{||}^{ad}$ ) y nuevamente se realiza la relajación. Este proceso proporciona un conjunto de valores para la energía total en las posiciones consideradas  $R_{||}^{ad}$ . Este enfoque permite analizar la movilidad del átomo Zr-ad a lo largo de cierto camino sobre la superficie (0001)AlN. A partir de las energías totales de las estructuras analizadas se puede determinar la magnitud de la barrera de potencial que debe superar el átomo Zr-ad para que se produzca la difusión superficial.

Técnicamente, la energía superficial total se calculó fijando lateralmente el átomo Zr-ad en diferentes posiciones entre  $T_4$  y  $T_1$  pasando por  $H_3$  y permitiéndole relajar en la dirección  $Z$ . El camino escogido para determinar el perfil de energía total se indica con la línea roja a trazos en la Figura 5.1(a). La Figura 5.2 muestra un perfil de la energía potencial superficial para la difusión del átomo Zr-ad sobre la superficie (0001)AlN a lo largo del camino mostrado en la figura 5.1(a). Los mínimos locales de la Figura 5.2, proporcionan un estable o eventualmente meta-estable sitio de adsorción para el átomo Zr-ad. Los cálculos demuestran que el átomo Zr-ad evita la posición  $T_1$  y prefiere adsorber en los sitios  $T_4$  y  $H_3$ . De éstos el sitio más favorable energéticamente para la adsorción de zirconio sobre la superficie (0001)AlN es la posición  $T_4$ . Esta posición se muestra en la Figura 5.2 como un mínimo en la superficie de energía potencial. El sitio de adsorción  $T_4$  es más estable energéticamente que el sitio  $H_3$  por una diferencia de energía de 0.366 eV. Mientras que el sitio  $T_1$  es desfavorable energéticamente para la adsorción de zirconio, y la diferencia de energía con respecto al sitio de mayor estabilidad ( $T_4$ ) es de 1.501 eV. El sitio más alto energéticamente entre  $T_4$  y  $H_3$  es la posición bridge (Br) y corresponde a un punto estacionario en el perfil de energía potencial superficial. Esta posición muestra dos direcciones en las que la energía disminuye, una hacia el sitio  $T_4$  y otra hacia el sitio  $H_3$ . Para que

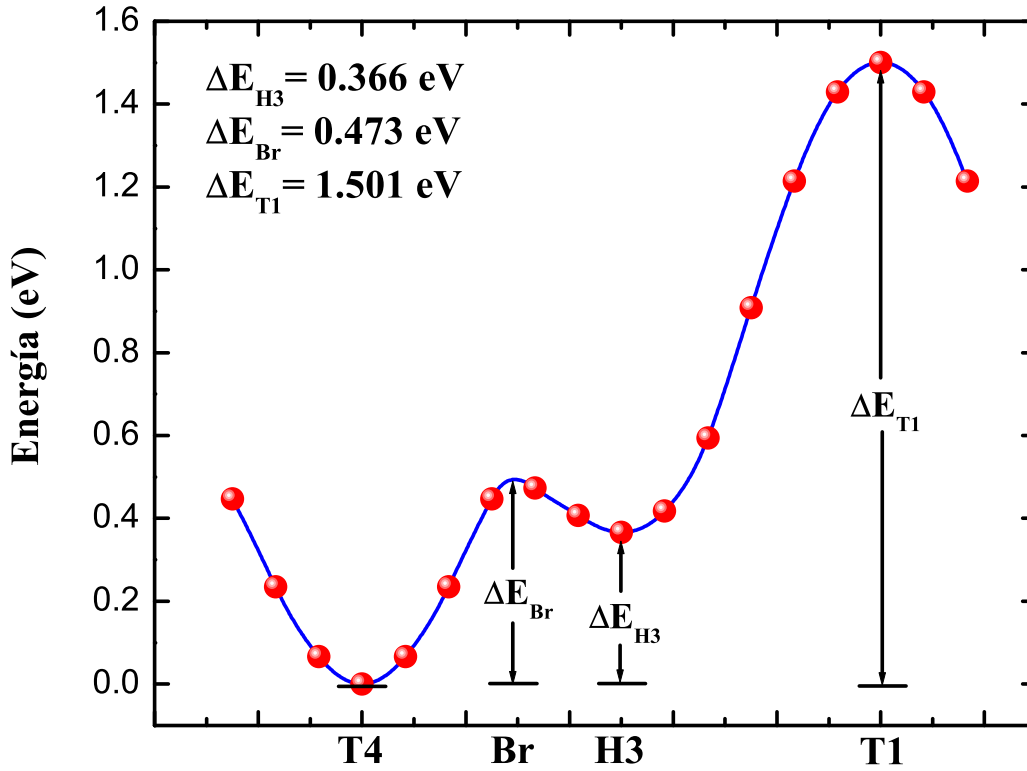


Figura 5.2: Perfil de energía total (en eV) para la adsorción del átomo Zr-ad en la superficie (0001)AlN-2 x 2. La energía cero corresponde al sitio de adsorción energéticamente más bajo (Zr-ad en el sitio  $T_4$ ).

se presente la migración de un átomo de zirconio de  $T_4$  a  $H_3$ , es necesario que el átomo adquiera la energía necesaria para superar la barrera de potencial que le impide migrar. La barrera calculada para la migración de  $T_4$  hacia  $H_3$  es del orden de 0.473 eV y para el recorrido inverso el átomo Zr-ad debe superar una barrera de difusión de 0.107 eV. La barrera de potencial se debe principalmente a la atracción y afinidad que enlaza el átomo Zr-ad con tres átomos superficiales de aluminio, en las en las estructuras Zr- $T_4$  y Zr- $H_3$ . Por tanto, las pequeñas barreras de energías obtenidas son un indicativo de un enlace débil entre el átomo V-ad y los átomos enlazantes de aluminio en la superficie (0001)AlN. La barrera de energía para la migración de  $T_4$  hacia  $H_3$  es más pequeña que la obtenida para los adsorbatos de Al (1.170 eV), Ga (0.990 eV) y N (0.620 eV) sobre la superficie (0001)AlN [69], mientras que es más alta que la del átomo V-ad (0.262 eV) sobre la superficie (0001)AlN. Por lo tanto, la difusión de átomos de Zr-ad sobre la superficie (0001)AlN sería mucho más rápida que la de los adsorbatos Al, Ga, y N, lo que indica alta actividad para la adsorción de zirconio sobre la superficie (0001)AlN. Sin embargo, se presenta mayor actividad para la adsorción de vanadio que para la adsorción de zirconio sobre la superficie (0001)AlN.

### 5.3. Propiedades electrónicas

En la Figura 5.3(a), se muestra la densidad de estados total (DOS) para la superficie limpia relajada (0001)AlN- $2 \times 2$  (línea negra), junto con la contribución de la capa superficial de aluminio (región sombreada de azul). Los valores positivos y negativos en la DOS corresponden a las contribuciones mayoritarias y minoritarias de espín, respectivamente. La superficie limpia terminada en aluminio presenta un enlace flotante por cada átomo de Al superficial. Se observa la presencia de una banda parcialmente ocupada dentro de la brecha de energía prohibida existente en el volumen del AlN, la cual se debe principalmente a la contribución de los estados pertenecientes a los átomos superficiales de aluminio en la capa superior. Las contribuciones de ambas orientaciones de espín son idénticas en magnitud y forma, en el rango de energía considerado, por lo que no se evidencia un comportamiento magnético.

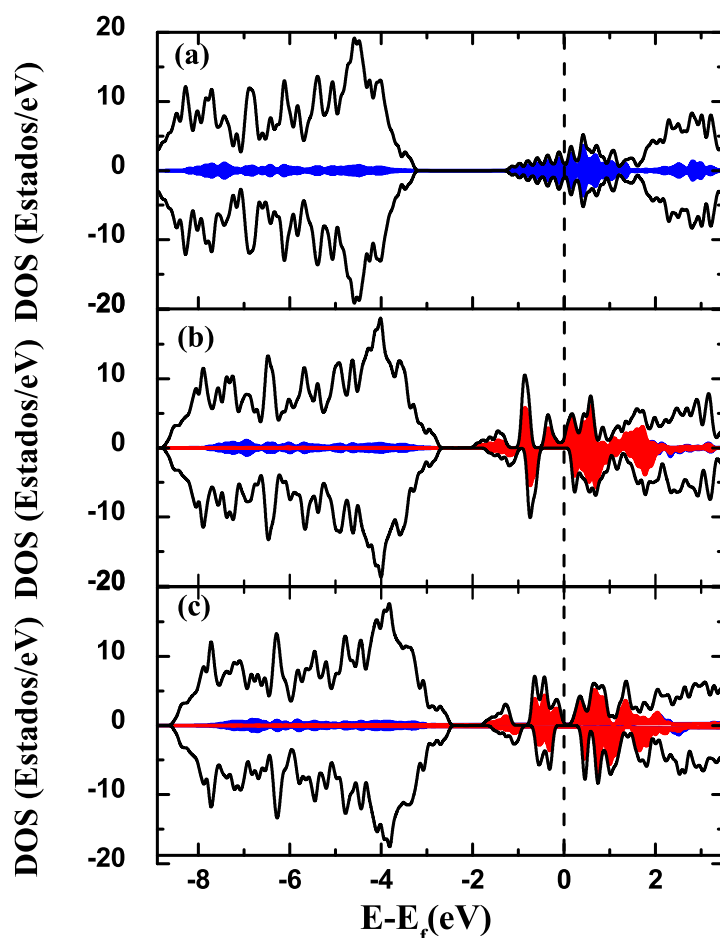


Figura 5.3: Densidad de estados (DOS) para la (a) la superficie limpia relajada (0001)AlN- $2 \times 2$ , (b) reconstrucción Zr- $T_4$ , y (c) reconstrucción Zr- $H_3$ . Las líneas negras corresponden a la densidad de estado total. Las áreas sombreadas de azul y rojo indican las contribuciones de los átomos superficiales de aluminio y del átomo Zr-ad, respectivamente. La línea punteada indica el nivel de Fermi, que es llevado a 0 eV. Los valores positivos (negativos) corresponden a las componentes de espín mayoritario (minoritario).

En la Figura 5.3(b) y (c), respectivamente, se muestra la densidad de estados total (DOS) para las reconstrucciones Zr- $T_4$  y Zr- $H_3$ , junto con la contribución de los estados del átomo Zr-ad (región sombreada en rojo) y de los átomos superficiales de aluminio (región sombreada en azul). En este proceso, la adsorción de zirconio busca saturar los enlaces flotantes presentes en la superficie limpia reduciendo la densidad de estados dentro de la brecha de energía prohibida. En la reconstrucción Zr- $T_4$ , la adsorción de zirconio satura algunos enlaces flotantes de la superficie limpia, haciendo que el sistema aun manifieste comportamiento metálico en ambas componentes de espín (ver Figura 5.3(b)). Los estados de ambas orientaciones de espín surgen principalmente de los orbitales del átomo Zr-ad. En la Figura 5.3(c), se observa un comportamiento similar para la reconstrucción Zr- $H_3$ . Sin embargo, se observa una localización diferente de los estados del átomo Zr-ad en ambas orientaciones de espín alrededor del nivel de Fermi, lo que genera un comportamiento magnético y electrónico distinto. Con respecto a los estados del átomo Zr-ad, se observa que presentan una contribución similar de ambas orientaciones de espín en cada reconstrucción. En la reconstrucción Zr- $T_4$ , se observa una mayor presencia de espín mayoritario en el nivel de Fermi, que la mostrada en la reconstrucción Zr- $H_3$ . En la estructura Zr- $T_4$ , se presenta un desdoblamiento de estados del átomo Zr-ad en  $\sim -0.8$  eV, probablemente debido a la interacción del adsorbato de Zr con el átomo de nitrógeno ubicado en la parte inferior de la primera bicapa superficial. En ambas reconstrucciones Zr- $T_4$  y Zr- $H_3$ , la adsorción de zirconio origina una perturbación mayoritaria de las propiedades electrónicas de la primera capa superficial, lo que se traduce en una metalización del sustrato de AlN como se ha reportado experimentalmente [64].

Por otro lado, en las reconstrucciones Zr- $T_4$  y Zr- $H_3$  el átomo Zr-ad enlaza con los tres átomos de aluminio superficiales más cercanos, saturando los enlaces flotantes. En las reconstrucciones Zr- $T_4$  y Zr- $H_3$ , se obtuvo un momento magnético de espín por celda de  $1.070\mu_B$  y  $0.990\mu_B$ , respectivamente. Este valor se debe la densidad de espín mayoritario localizada en el átomo Zr-ad. Este hecho se puede observar en la Figura 5.4 (Figura 5.5) donde se muestra la diferencia de densidad de carga electrónica ( $\Delta n(\mathbf{r})$ ) entre las componentes de espín mayoritaria y minoritaria, para la reconstrucción Zr- $T_4$  (reconstrucción Zr- $H_3$ ).

En la Figura 5.4 se observa una densidad de carga de espín mayoritario concentrada en el átomo Zr-ad. De los contornos de densidad de carga se infiere que el momento magnético total proviene principalmente de los estados de espín mayoritario del átomo de zirconio. En la reconstrucción Zr- $T_4$  se presenta una inducción en la magnetización del átomo superficial de aluminio que no participa en el enlace químico (átomo de Al al lado izquierdo), mientras que este efecto no es significativo en los átomos superficiales de aluminio enlazantes. Encima del átomo de aluminio que no participa en el enlace químico (átomo del Al al lado izquierdo) se concentra un exceso de carga de espín mayoritario asociado al enlace flotante. El Zr-ad enlaza con el Al de la derecha a lo largo del plano dibujado, y alrededor de este átomo de Al no se presenta exceso de carga significativa, indicando el establecimiento de un

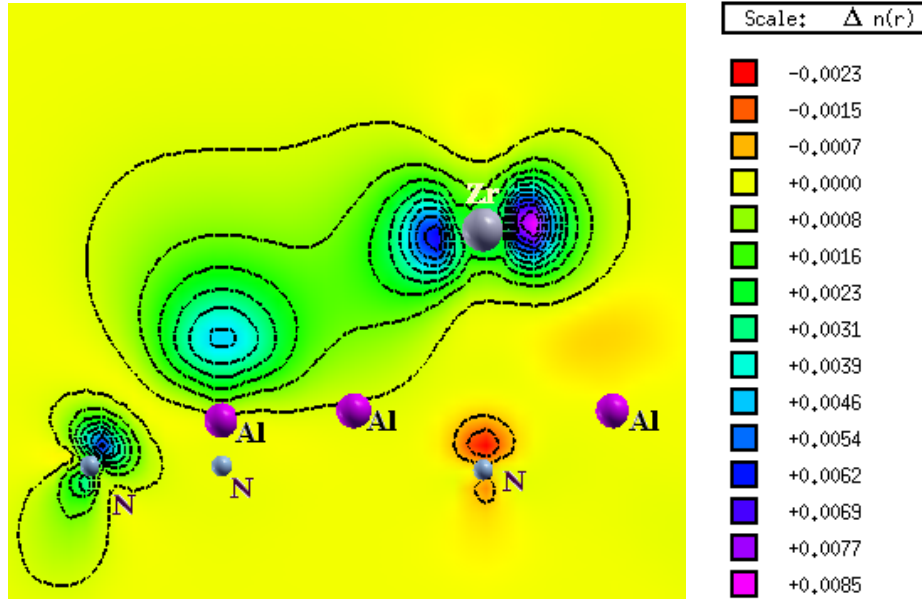


Figura 5.4: Diferencia de densidad de carga electrónica  $\Delta n(\mathbf{r})$  entre las componentes de espín mayoritaria y minoritaria, para la reconstrucción Zr- $T_4$ . El dibujo se realizó a lo largo del plano de enlace Al-Zr. Las áreas de acumulación y reducción de electrones con espín mayoritario se presentan con distintos colores según el espectro de la derecha. Los contornos se grafican en una escala desde -0.0023 hasta +0.0085  $e/a_o^3$ .

enlace químico apropiado. Este comportamiento indica que la adsorción de zirconio induce una perturbación de las propiedades electrónicas de la superficie, con mayor intensidad en la capa superior. En el átomo de nitrógeno directamente debajo del Zr-ad se presenta una densidad de carga de espín minoritario, indicando la interacción con el Zr-ad. La adsorción de zirconio induce una pequeña magnetización en el átomo de nitrógeno de la izquierda en la bicapa superior de la superficie, observándose un exceso de carga con espín mayoritario. En cuanto a los estados del átomo Zr-ad, se observa que la contribución a los estados ocupados por parte de la componente mayoritaria de espín es mayor que la contribución de espín minoritario. Durante la adsorción de zirconio, se produce una pequeña transferencia de carga desde el átomo Zr-ad hacia los átomos superficiales de aluminio, y una mayor transferencia de carga hacia una región cercana y encima del átomo no enlazante de aluminio superficial (átomo de Al al lado izquierdo). Estos resultados, muestran un comportamiento distinto de la interacción entre el adsorbato y los átomos de la bicapa superior cuando en el sitio  $T_4$  se coloca un átomo de vanadio o de zirconio.

Para la adsorción de zirconio en el sitio  $H_3$  (Figura 4.5), se presenta un comportamiento distinto al observado en la reconstrucción Zr- $T_4$ , lo que justifica la diferencia en las energías de adsorción para las dos reconstrucciones. También se presenta una significativa densidad de carga de espín mayoritario en el átomo Zr-ad. Este resultado indica que el momento magnético total se debe a los estados de espín mayoritario del átomo de zirconio en el sitio  $H_3$ . El hecho que el valor del momento magnético en la estructura Zr- $T_4$  es ligeramente mayor que en Zr- $H_3$  indica que en esta última reconstrucción se presenta una mayor

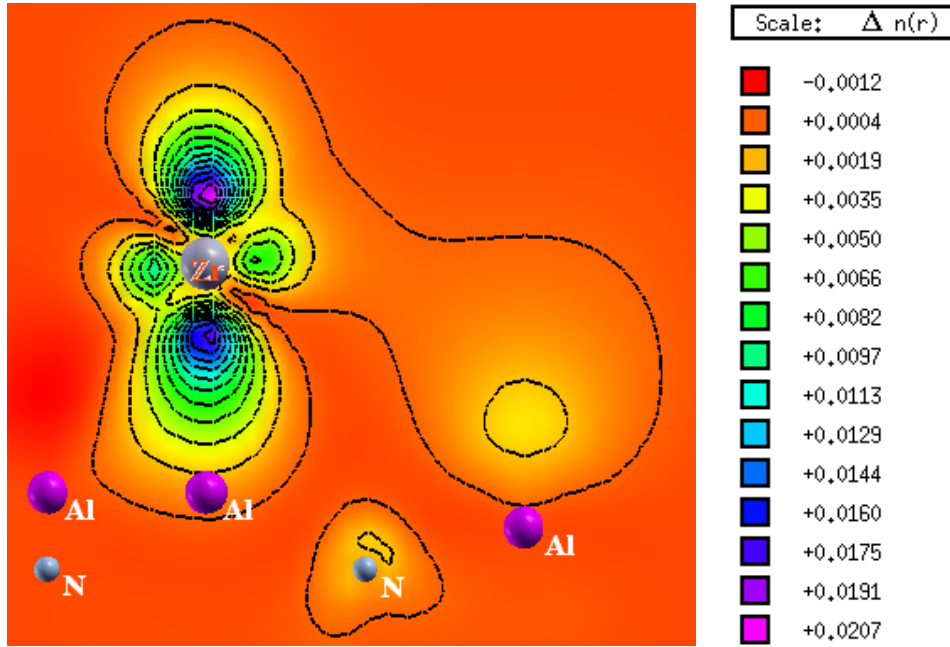


Figura 5.5: Diferencia de densidad de carga electrónica  $\Delta n(\mathbf{r})$  entre las componentes de espín mayoritaria y minoritaria, para la reconstrucción Zr- $H_3$ . El dibujo se realizó a lo largo del plano de enlace Al-Zr. Las áreas de acumulación y reducción de electrones con espín mayoritario se presentan con distintos colores según el espectro de la derecha. Los contornos se grafican en una escala desde -0.0012 hasta +0.0207  $e/a_o^3$ .

inducción en la magnetización de los átomos superficiales de aluminio que la observada en Zr- $T_4$ . Se observa que la contribución a los estados ocupados por parte de la componente mayoritaria de espín es mayor que el aporte de espín minoritario. En la reconstrucción Zr- $H_3$  se produce una mayor transferencia de carga desde el átomo Zr-ad hacia los átomos superficiales de aluminio, con respecto a la presentada en la estructura Zr- $T_4$ . También se presenta una magnetización poco significativa de los átomos de nitrógeno en la bicapa superior debajo del átomo Zr-ad, y es menor que la observada en la reconstrucción Zr- $T_4$ . El átomo de nitrógeno debajo del sitio  $T_4$  presenta un exceso de carga con espín mayoritario. Estas observaciones justifican la mayor estabilidad observada en la reconstrucción Zr- $T_4$  con respecto a la estructura Zr- $H_3$ .

## 6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En el presente trabajo se realizaron cálculos de energía total en el marco de la teoría del funcional densidad (DFT), para estudiar la adsorción de vanadio y zirconio sobre las superficie (0001)AlN en una geometría  $2 \times 2$ . Las simulaciones teóricas constituyen una herramienta indispensable para explorar las distintas reconstrucciones superficiales propuestas en diversos experimentos, y obtener un conocimiento completo de la física presente en la estabilización de estas estructuras.

- Se encontró que la reconstrucción más favorable energéticamente para la adsorción de vanadio sobre la superficie (0001)AlN corresponde a la estructura V- $T_4$  con respecto a la estructura V- $H_3$ , mientras que la reconstrucción V- $T_1$  es energéticamente desfavorable. En la adsorción de vanadio sobre la superficie (0001)GaN se presentó un comportamiento parecido, pero con unas diferencias de energía más grandes con respecto a la estructura estable V- $T_4$  [68]. De manera que los resultados para la adsorción de vanadio sobre las superficies (0001)AlN y (0001)GaN, implican una barrera de difusión más alta sobre la superficie (0001)GaN para un adsorbato de vanadio, y una mayor estabilidad del átomo V-ad en el sitio  $T_4$  sobre la superficie (0001)GaN.
- Las energías de adsorción obtenidas en el presente estudio, confirman que la adsorción de un átomo de vanadio en el sitio  $T_4$  es más favorable que la adsorción de vanadio en el sitio  $H_3$  o  $T_1$ . Se observó un comportamiento similar cuando se adsorbe un átomo de vanadio sobre la superficie (0001)GaN [68]. El valor de la energía de adsorción para la reconstrucción V- $T_4$  sobre la superficie (0001)GaN (-3.710 eV) [68] es relativamente más baja que el valor calculado para la misma estructura sobre la superficie (0001)AlN (-3.445 eV). Esos resultados indican que la adsorción de vanadio sobre la superficie (0001)GaN es más estable que la adsorción de vanadio sobre la superficie (0001)AlN.
- Se observaron barreras de energías pequeñas, indicando un enlace débil entre el átomo V-ad y los átomos enlazantes de aluminio en la superficie (0001)AlN. La barrera de energía para la migración de  $T_4$  hacia  $H_3$  es más pequeña que la obtenida para los adsorbatos de Al, Ga y N sobre la superficie (0001)AlN [69] y también más pequeña que la del átomo V-ad sobre la superficie (0001)GaN [68]. Por lo tanto, la difusión de átomos de V-ad sobre la superficie (0001)AlN sería mucho más rápida que la de los adsorbatos Al, Ga, y N, lo que da cuenta de la alta actividad para la adsorción de vanadio sobre la superficie (0001)AlN.



- El hallazgo para adsorción de vanadio en las superficies (0001)AlN y (0001)GaN parece indicar una tendencia de estabilización de la estructura V-ad con el incremento del número atómico catiónico en el sustrato III-N. Esto se atribuye al incremento en la fuerza de enlace entre el cation superficial y el átomo V-ad cuando se va Al a Ga en los elementos IIIA de la tabla periódica.
- La capa superficial limpia (0001)AlN- $2 \times 2$  muestra un comportamiento metálico, debido a la ocupación parcial de la banda de enlace sueltos de los átomos de aluminio superficiales, desapareciendo la brecha prohibida de energía existente en el volumen del AlN. El carácter metálico de la superficie limpia se debe principalmente a los estados *s* y *p* del aluminio. Las contribuciones de ambas orientaciones de espín son idénticas en magnitud y forma, en el rango de energía considerado, por lo que no se evidencia un comportamiento magnético.
- Cuando se adsorbe un átomo de vanadio sobre la superficie (0001)AlN, se presenta una localización diferente de los estados del átomo V-ad en ambas orientaciones de espín debajo del nivel de Fermi, lo que genera un comportamiento magnético y electrónico distinto. Con respecto a los estados del átomo V-ad, se observa que su contribución a la componente de espín mayoritario ocupada es mucho mayor que su contribución al espín minoritario.
- Cuando se adsorbe un átomo de zirconio sobre la superficie (0001)AlN, este átomo prefiere el sitio  $T_4$  en vez de la posición  $H_3$  o  $T_1$ . Aunque la adsorción de zirconio en el sitio  $T_1$  es energéticamente desfavorable. Un comportamiento similar se observó en la adsorción de vanadio sobre esta misma superficie, pero resultaron diferencias de energía más pequeñas, llevando a una barrera de difusión más alta sobre la superficie AlN(0001) para un átomo de Zr-ad, y consecuentemente una mayor estabilidad en el sitio de adsorción  $T_4$ .
- Las energías de adsorción obtenidas en este estudio, confirman que la adsorción de un átomo de zirconio en el sitio  $T_4$  es más favorable que la adsorción de zirconio en el sitio  $H_3$  o  $T_1$ . Se observó un comportamiento similar cuando se adsorbe un átomo de vanadio sobre la superficie (0001)AlN. El valor de la energía de adsorción para la reconstrucción V- $T_4$  sobre la superficie (0001)AlN (-3.445 eV) es relativamente más alta que el valor calculado para la estructura Zr- $T_4$  sobre la superficie (0001)AlN (-4.767 eV). Esos resultados indican que la adsorción de zirconio sobre la superficie (0001)AlN es más estable que la adsorción de vanadio sobre la misma superficie.
- La barrera de energía para la migración de  $T_4$  hacia  $H_3$  es más pequeña que la obtenida para los adsorbatos de Al, Ga y N sobre la superficie (0001)AlN [69], mientras que es más alta que la del átomo V-ad sobre la superficie (0001)AlN. Por lo tanto, la difusión de átomos de Zr-ad sobre la superficie (0001)AlN sería mucho más rápida que la de los adsorbatos Al, Ga, y N, lo que indica alta actividad para la adsorción

de zirconio sobre la superficie (0001)AlN. Sin embargo, se presenta mayor actividad para la adsorción de vanadio que para la adsorción de zirconio sobre la superficie (0001)AlN.

- El hallazgo para adsorción de vanadio y zirconio en la superficie (0001)AlN parece indicar una tendencia de estabilización de la estructura MT-ad con el incremento del número atómico del átomo MT-ad. Esto se atribuye al incremento en la fuerza de enlace entre el aluminio superficial y el átomo MT-ad cuando se incrementa el número atómico del adsorbato.
- Cuando se adsorbe un átomo de zirconio en la superficie (0001), se presenta una localización deferente de los estados del átomo Zr-ad en ambas orientaciones de espín alrededor del nivel de Fermi, lo que genera un comportamiento magnético y electrónico distinto. En la reconstrucción Zr- $T_4$ , se observa una mayor presencia de espín mayoritario en el nivel de Fermi, que la mostrada en la reconstrucción Zr- $H_3$ . En ambas reconstrucciones, la adsorción de zirconio origina una perturbación mayoritaria de las propiedades electrónicas de la primera capa superficial, lo que se traduce en una metalización del sustrato de AlN como se ha reportado experimentalmente [64].
- Como perspectiva de este estudio, en un trabajo posterior, se propone examinar el efecto de la adsorción de monocapas de vanadio (o monocapas de zirconio) sobre la superficie (0001)AlN para ofrecer detalles adicionales a los presentes resultados. Se esperaría que este análisis sea capaz de revelar la posibilidad de crecimiento de monocapas de vanadio (o zirconio) en esta superficie, lo que sería relevante para las investigaciones experimentales y consecuentes aplicaciones tecnológicas. Además se explorará la incorporación de átomos de vanadio (o zirconio) en la matriz de la supercelda que simula la superficie (0001)AlN.

Se espera con estos aportes presentar a la comunidad científica nuevos materiales con los cuales se puedan diseñar nuevos dispositivos de interés tecnológico o rediseñar los que ya existen. Además se espera haber aportado conocimiento acerca de las características que favorecen las condiciones óptimas de crecimiento de las reconstrucciones analizadas en este estudio.

## 7. PUBLICACIONES Y PARTICIPACIONES EN CONGRESOS

### 7.1. Publicaciones:

- *"First-principles study of vanadium adsorption and diffusion on the AlN(0001) surface"*. Jagger Rivera Julio, William López Pérez, Rafael González Hernández, Gene Escorcia Salas, José Sierra Ortega. International Journal of Quantum Chemistry. Aceptado para publicación.
- Se encuentra en preparación un artículo sobre adsorción de monocapas de vanadio y la incorporación de vanadio en la superficie (0001)AlN, para someterse a publicación en una revista internacional.
- Se encuentra en preparación un artículo sobre la adsorción e incorporación de zirconio en la superficie (0001)AlN, para someterse a publicación en una revista internacional.

### 7.2. Participaciones en congresos:

- *"14th INTERNATIONAL DENSITY FUNCTIONAL THEORY CONFERENCE: Applications in Physics, Chemistry, Biology, Pharmacy"*. Poster: *"First-principles study of vanadium adsorption and diffusion on the AlN(0001) surface."* Atenas (Grecia), del 29 de agosto al 02 de septiembre de 2011.
- *"XXIV CONGRESO NACIONAL DE FÍSICA"*. Charla: *"Estudio teórico de la adsorción de vanadio sobre la superficie (0001)AlN: un análisis DFT"*. Bogotá (Colombia), del 3 al 7 de octubre del 2011.

## REFERENCIAS

- [1] E. F. Schubert and J. K. Kim. *Science*, **308**:1274, 2005.
- [2] R. J. Molnar, R. Singh, and T. D. Moustakas. *Appl. Phys. Lett.*, **66**:268, 1995.
- [3] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, and Y. Sugimoto. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, **35**:L74, 1996.
- [4] B. W. Lim, Q. C. Chen, J. Y. Yang, and M. A. Khan. *Appl. Phys. Lett.*, **68**:3761, 1996.
- [5] E. Kuokstis, J. Zhang, Q. Fareed, J. W. Yang, G. Simin, M. A. Khan, R. Gaska, M. Shur, C. Rojo, and L. Schowalter. *Appl. Phys. Lett.*, **81**:2755, 2002.
- [6] F. A. Ponce and D. P. Bour. *Nature (London)*, **386**:351, 1997.
- [7] I. Vurgarftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan. Band parameters for iii-v compound semiconductor and their alloys. *J. Appl. Phys.*, **89**(11):5815–5863, (2001).
- [8] H. Morkoç. *Nitride Semiconductors and Devices*. Springer, 1999.
- [9] O. Ambacher. *J. Phys. D*, **31**:2653, 1998.
- [10] A. Bourret, C. Adelmann, B. Daudin, J-L. Rouviere, G. Feuillet, and G. Mula. *Phys. Rev. B*, **63**:245307, 2001.
- [11] J. Neugebauer, T.K. Zywietz, M. Scheffler, J. E. Northrup, H. Chen, and R. M. Feenstra. *Phys. Rev. Lett*, **90**:56101, 2003.
- [12] N. Gogneau, E. Sarigiannidou, E. Monrroy, S. Monnoye, H. Mank, and B. Dudin. *Appl. Phys. Lett*, **85**:1421, 2004.
- [13] R. Averbek and H. Riechert. *Phys. Status Solidi A*, **176**:301, 1999.
- [14] N. Onojima, J. Suda, T. Kimoto, and H. Matsunami. *Phys. Status Solidi C*, **0**:2502, 2003.
- [15] R. M. Feenstra, Y. Dong, C. D. Lee, and J. E. Northrup. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **23**:1176, 2005.

- [16] N. Onojima, J. Suda, and H. Matsunami. *Appl. Phys. Lett*, **80**:76, 2002.
- [17] R. T. Tung and W. R. Graham. *Surf. Sci*, **97**:73, 1980.
- [18] L. E. C. Van de Leemput and H. Van Kempen. *Rep. Prog. Phys*, **55**:1165, 1992.
- [19] T.K. Zywietz, J. Neugebauer, and M. Scheffler. *Appl. Phys. Lett*, **73**:487, 1998.
- [20] Noboru Takeuchi, Anabella Selloni, T. H. Myers, and A. Doolittle. *Phys. Rev. B*, **72**:115307, 2005.
- [21] J. E. Northrup, R. Di Felice, and J. Neugebauer. *Phys. Rev. B*, **55**:13878, 1997.
- [22] B. Heying, R. Averbeck, L. F. Chen, E. Haus, H. Riechert, and J. S. Speck. *J. Appl. Phys*, **88**:1855, 2000.
- [23] C. D. Lee, Y. Dong, R. M. Feenstra, J. E. Northrup, and J. Neugebauer. *Phys. Rev B*, **68**:205317, 2003.
- [24] T. Zywietz, J. Neugebauer, M. Scheffler, J. Northrup, and C. G. V. de Walle. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, **26**:1, 1998.
- [25] J. Kohanoff. *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*. Cambridge University Press, 2006.
- [26] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev*, **136**(3B):B 864, 1964.
- [27] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev*, **140**(4A):A 1133, 1965.
- [28] R. M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.
- [29] J. Perdew and A. Zunger. *Phys. Rev. B*, **23**:5048, 1981.
- [30] J. Kohanoff and N. Gidopoulos. *Density Functional Theory: basics, new, trends and applications*. Queen's University Belfast, 2002.
- [31] M. Fuchs, J. L. F. D. Silva, C. Stamp, J. Neugebauer, and M. Scheffler. *Phys. Rev. B*, **65**:245212, 2002.
- [32] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett*, **77**(18):3865, 1996.
- [33] D. Singh and L. Nordstrom. *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method*. Springer; 2nd edition, 2006.
- [34] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. *Phys. Rev B*, **13**:5188, 1976.

- [35] J. C. Phillips and L. Kleinman. *Phys. Rev. B*, **116**:287, 1959.
- [36] D. R. Hamann, M. Schlüter, and Chiang. *Phys. Rev. Lett*, **43**:1494, 1979.
- [37] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M Schlüter. *Phys. Rev. B*, **26**:4199, 1982.
- [38] D. Vanderbilt. *Phys. Rev B*, **41**:7892, 1990.
- [39] K. Laasonen, R. Car, C. Lee, and D. Vanderbilt. *Phys. Rev B*, **43**:6796, 1991.
- [40] K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee, and D. Vanderbilt. *Phys. Rev B*, **47**:10142, 1993.
- [41] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. Wentzcovitch. *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**:395502, 2009. [<http://www.quantum-espresso.org>].
- [42] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys*, **64**:1045, 1992.
- [43] Jun Yamauchi, Masaru Tsukada, Satoshi Watanabe, and Osamu Sugino. *Phys. Rev. B*, **54**:5586, 1996.
- [44] D. Vanderbilt. *Vanderbilt Ultra-Soft Pseudopotential Site. Rutgers University*, , 2006.[<http://www.physics.rutgers.edu/~dhv/uspp/>].
- [45] M. Methfessel and A.T. Paxson. *Phys. Rev. B*, **40**:3616, 1989.
- [46] F. D. Murnaghan. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **30**:244, 1944.
- [47] H. Schulz and K. H. Thiemann. *Solid State Commun.*, **23**:815, 1977.
- [48] S. W. Fan, K. L. Yao, Z. G. Huang, J. Zhang, G. Y. Gao, and G. H. Du. *Chem. Phys. Lett.*, **482**:62, 2009.
- [49] Q. Y. Wu, Z. G. Huang, R. Wu, and L. J. Chen. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **19**:56209, 2007.
- [50] C. Stampfl and C. G. Van de Walle. Density-functional calculations for iii-v nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, **59**:5521–5535, (1999).
- [51] L. Chen et al. *Appl. Phys. Lett.*, **85**:4334, 2004.

- 
- [52] F. A. Ponce, D. P. Bour, W. T. Young, M. Saunders, and J. W. Steeds. *Appl. Phys. Lett.*, **69**:337, 1996.
- [53] F. A. Ponce, C. G. Van de Walle, and J. E. Northrup. *Phys. Rev. B*, **53**:7473, 1996.
- [54] R. B. Capaz, H. Lim, and J. D. Joannopoulos. *Phys. Rev. B*, **51**:17775, 1995.
- [55] Akihiko Yoshikawa and Ke Xu. *Optical Materials*, **23**:7, 2003.
- [56] C. D. Lee, Y. Dong, R. M. Feenstra, J. E. Northrup, and J. Neugebauer. *Phys. Rev. B*, **68**:205317, 2003.
- [57] V. Lebedev, B. Schroter, G. Kipshidze, and W. Richter. *J. Cryst. Growth*, **207**:266, 1999.
- [58] A. Madan, I. W. Kim, S. C. Cheng, P. Yashar, V. P. Dravid, and S. A. Barnett. *Phys. Rev. Lett.*, **78**:1743, 1997.
- [59] I. W. Kim, Q. Li, L. D. Marks, and S. A. Barnett. *Appl. Phys. Lett.*, **78**:892, 2001.
- [60] X. P. Hu, X. J. Yu, J. J. Lao, G. Y. Li, and M. Y. Gu. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **21**:2411, 2003.
- [61] R. F. Zhang, S. H. Sheng, and S. Veprek. *Appl. Phys. Lett.*, **91**:031906, 2007.
- [62] Q. Li, I. W. Kim, L. D. Marks, and S. A. Barnett. *J. Mater. Res.*, **17**:1225, 2002.
- [63] S. Pookpanratana, R. France, M. Blum, A. Bell, M. Bar, L. Weinhardt, Y. Zhang, T. Hofmann, O. Fuchs, W. Yang, J. D. Denlinger, S. Mulcahy, T. D. Moustakas, and C. Heske. *J. Appl. Phys.*, **108**:024906, 2010.
- [64] X. He, S. Yang, Y. Du, K. Tao, and Y. Fan. *phys. stat. sol. (a)*, **157**:99, 1996.
- [65] J. S. Foresi and T. D. Moustakas. *Appl. Phys. Lett.*, **62**:2859, 1993.
- [66] X. D. Gao, E. Y. Jiang, H. H. Liu, W. B. Mi, Z. Q. Li, P. Wu, and H. L. Bai. *Appl. Surf. Sci.*, **253**:5431, 2007.
- [67] R. Q. Wu, G. W. Peng, L. Liu, Y. P. Feng, Z. G. Huang, and Q. Y. Wu. *Appl. Phys. Lett.*, **89**:142501, 2006.
- [68] R. González Hernández, W. López Pérez, M. Moreno Armenta, and J. A. Rodríguez. *Phys. Rev. B*, **81**:195407, 2010.
- [69] V. Jindal and F. Shahedipour-Sandvik. *J. Appl. Phys.*, **105**:084902, 2009.
- [70] L. Rogström, L. J. S. Johnson, M. P. Johansson, M. Ahlgren, L. Hultman, and M. Odén. *Thin Solids Film*, **519**:694, 2010.
-